Beiträge zur Kenntnis der optischen Superposition.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

HERMANN WERDENBERG

aus

Allschwil (Baselland)

STETTEN / BASEL 1934

BUCHDRUCKEREI KARL SCHAHL

Beiträge zur Kenntnis der optischen Superposition.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung

der Philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

HERMANN WERDENBERG

aus

Allschwil (Baselland)

STETTEN / BASEL 1934

BUCHDRUCKEREI KARL SCHAHL

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der Philosophischen Fakultät auf Antrag der

Herren Professoren

Dr. H. RUPE und Dr. FR. BÜRKI.

BASEL, den 19. Dezember 1933.

Prof. Dr. M. REINHARD
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

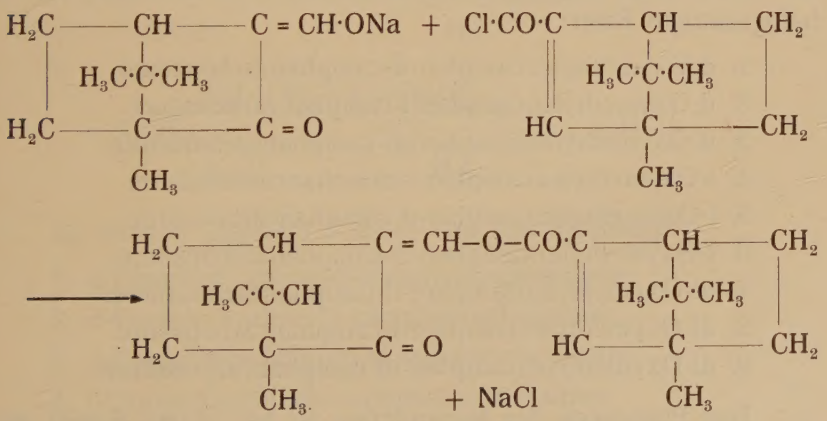
in Dankbarkeit.

*

Einleitung.

Es sollte versucht werden, das Problem der optischen Superposition auf folgendem Wege zu behandeln: Aus zwei stark drehenden optisch aktiven Verbindungen, einer Hydroxylverbindung und einer Säure, sollten optisch aktive Ester dargestellt werden. Die Bedingung war, daß sowohl die alkoholische Komponente, als auch die Säure in allen drei Formen, in d-, l- und dl-Form verwendet werden konnten. Ferner mußten die beiden Komponenten ungesättigt sein und sich zu neuen gesättigten Formen hydrieren lassen. Für die experimentelle Durcharbeitung war es schließlich notwendig, daß alle Substanzen fest und kristallisierbar waren. Diesen Bedingungen entsprachen ausgezeichnet Oxymethylencampher und Bornylencarbonsäure.

Wir vereinigten zunächst Oxymethylencampher und Bornylencarbonsäure durch Einwirken von Natriumoxymethylencampher auf Bornylencarbonsäurechlorid:

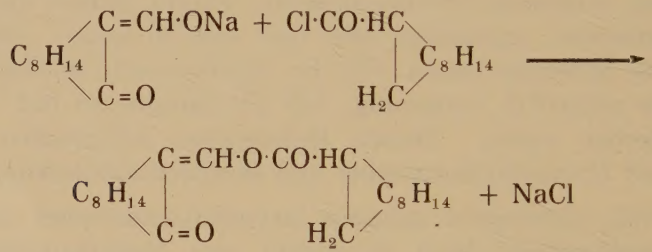


Auf diese Weise erhielten wir durch Kombination des d-, l- und dl-Oxymethylencamphers mit d-, l- und dl-Bornylencarbonsäure die folgenden 9 doppelt ungesättigten Ester:

1. d-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäure.
2. d-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäure.
3. d-Oxymethylencampher-dl-bornylencarbonsäure.
4. l-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäure.
5. l-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäure.
6. l-Oxymethylencampher-dl-bornylencarbonsäure.
7. dl-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäure.
8. dl-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäure.
9. dl-Oxymethylencampher-dl-bornylencarbonsäure.

Inaktive Mesoformen sind hier nicht möglich, da sämtliche vier asymmetrischen Kohlenstoffatome von einander verschieden sind.

Die Kondensation des Natriumoxymethylencamphers mit Camphancarbonsäurechlorid führte zu einfach ungesättigten Estern:

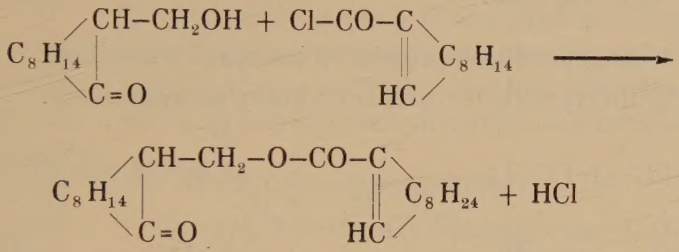


Durch Kombination des d-, l- und dl-Oxymethylencamphers mit d-, l- und dl-Camphancarbonsäurechlorid erhielten wir 9 halbgesättigte Ester:

1. d-Oxymethylencampher-d-camphancarbonsäure.
2. d-Oxymethylencampher-l-camphancarbonsäure.
3. d-Oxymethylencampher-dl-camphancarbonsäure.
4. l-Oxymethylencampher-l-camphancarbonsäure.
5. l-Oxymethylencampher-d-camphancarbonsäure.
6. l-Oxymethylencampher-dl-camphancarbonsäure.
7. dl-Oxymethylencampher-d-camphancarbonsäure.
8. dl-Oxymethylencampher-l-camphancarbonsäure.
9. dl-Oxymethylencampher-dl-camphancarbonsäure.

Das Phänomen der Mutarotation ist bei uusern Estern des Oxymethylencamphers nicht möglich, da immer nur eine Form entsteht, d. h. die Mutarotation beruht auf dem Vorhandensein des Hydroxylwasserstoffatomes, welches abwandern kann.

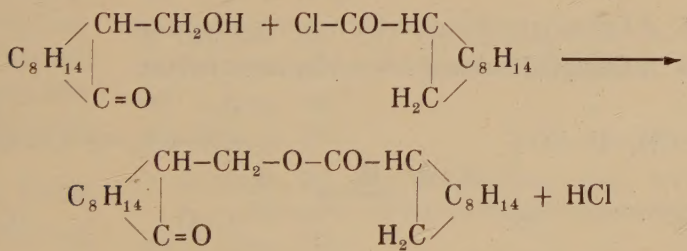
Dies ist bei diesen Estern nicht möglich. Durch Verestern des Camphylcarbinols mit Bornylencarbonsäurechlorid erhielten wir wieder einfach ungesättigte Ester.



Die drei erhaltenen Ester sind folgende:

1. d-Camphylcarbinol-d-bornylencarbonsäure.
2. d-Camphylcarbinol-l-bornylencarbonsäure.
3. d-Camphylcarbinol-dl-bornylencarbonsäure.

Gesättigte Ester erhielten wir schließlich durch Vereinigung des Camphylcarbinols mit Camphancarbonsäurechlorid:



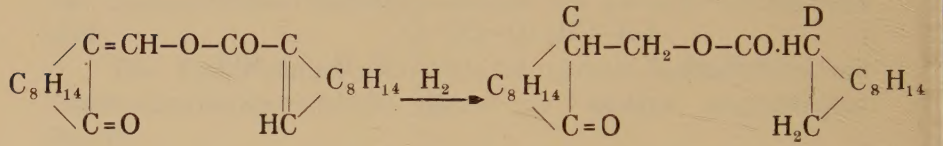
Es wurden folgende 6 Ester von uns dargestellt:

1. d-Camphylcarbinol-d-camphancarbonsäure.
2. d-Camphylcarbinol-l-camphancarbonsäure.
3. d-Camphylcarbinol-dl-camphancarbonsäure.
4. l-Camphylcarbinol-l-camphancarbonsäure.
5. l-Camphylcarbinol-d-camphancarbonsäure.
6. l-Camphylcarbinol-dl-camphancarbonsäure.

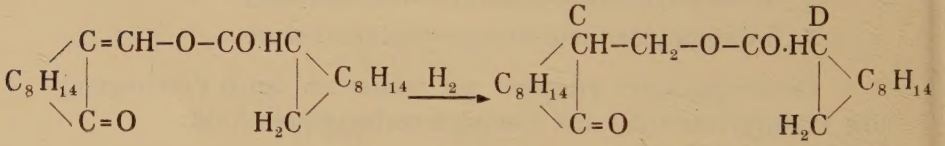
Hydrierungen.

Einer der wichtigsten Teile dieser Untersuchung bildet die Hydrierung der ungesättigten Ester. Die zweifach und einfach ungesättigten Ester wurden in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Nickelkatalysator hydriert. Die von uns hydrierten Ester sind folgende:

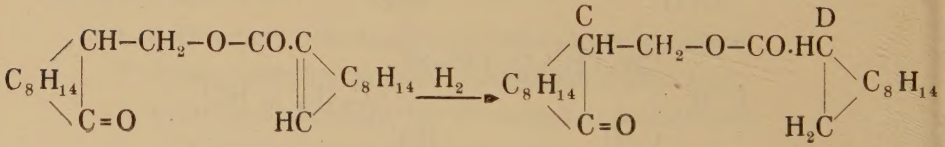
1. d-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäure.
2. d-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäure.



3. d-Oxymethylencampher-d-camphancarbonsäure.
4. d-Oxymethylencampher-l-camphancarbonsäure.



5. d-Camphylcarbinol-d-bornylencarbonsäure.
6. d-Camphylcarbinol-l-bornylencarbonsäure.



Die Hydrierungen sind, wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen ist, im allgemeinen gut verlaufen. Es ist uns gelungen, alle theoretisch möglichen Formen durch langwieriges fraktioniertes Kristallisieren zu erhalten. Die neuen asymmetrischen Kohlenstoffatome werden mit C und D bezeichnet, wie es aus den oben angeführten Beispielen zu ersehen ist. Im Gegensatz dazu bezeichnen wir den Oxymethylencampherkomplex mit A und den Bornylencarbonsäurekomplex mit B. Von den beiden neuen asymmetrischen Kohlenstoffatomen kann jedes in Plus- und Minusform auftreten. Demzufolge waren vier neue Formen zu

Einfache Polarisationen.

	Mol.-Gew.	S: i. Subst. B: i. Benzol	Rohr i. dm	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
a) Ausgangsmaterialien:							
1. d-Oxymethylencampher	180,1	B_{10}	1	0,8932	Anf. 7,83° End. 7,37°	Anf. 87,66° End. 82,50°	Anf. 157,84° End. 148,56°
2. l-Oxymethylencampher	180,1	B_{10}	1	0,8933	Anf. −7,85° End. −7,38°	Anf. −87,88° End. −82,62°	Anf. −158,27° End. −148,80°
3. d-Bornylencarbonsäure	180,1	B_{10}	1	0,8914	13,15°	147,89°	266,35°
4. l-Bornylencarbonsäure	180,1	B_{10}	1	0,8912	−13,16°	−147,83°	−266,24°
5. d-Camphancarbonsäure	182,1	B_{10}	1	0,8907	6,61°	74,21°	135,16°
6. l-Camphancarbonsäure	182,1	B_{10}	1	0,8908	− 6,61°	− 74,20°	−135,15°
7. d-Camphylcarbinol	182,1	S	0,5	1,0501	32,68°	62,25°	113,42°
7a. d-Camphylcarbinol	182,1	B_{10}	1	0,8937	2,32°	25,96°	46,73°
8. l-Camphylcarbinol	182,1	S	0,5	1,0502	−32,68°	− 62,24°	−113,40°
b) Bornylencarbonsäureester:							
9. d-Oxymethylencampher d-bornylencarbonsäureester	342,24	B_{10}	1	0,8956	18,91°	209,07°	715,51°
10. d-Oxymethylencampher l-bornylencarbonsäureester	342,24	B_{10}	1	0,8940	4,28°	47,87°	163,83°
11. d-Oxymethylencampher dl-bornylencarbonsäureester	342,24	B_{10}	1	0,8936	8,70°	97,36°	333,21°
12. l-Oxymethylencampher l-bornylencarbonsäureester	342,24	B_{10}	1	0,8952	−18,72°	−209,12°	−715,69°
13. l-Oxymethylencampher d-bornylencarbonsäureester	342,24	B_{10}	1	0,8941	− 4,30°	− 48,09°	−164,58°
14. l-Oxymethylencampher dl-bornylencarbonsäureester	342,24	B_{10}	1	0,8933	− 8,69°	− 97,28°	−332,93°
15. dl-Oxymethylencampher d-bornylencarbonsäureester	342,24	B_{10}	1	0,8934	6,70°	74,99°	256,64°
16. dl-Oxymethylencampher l-bornylencarbonsäureester	342,24	B_{10}	1	0,8932	− 6,70°	− 75,01°	−256,71°
17. Methylester der d-Bornylencarbonsäure	194,1	S	0,5	1,0021	61,60°	122,94°	238,63°
18. Methylester der l-Bornylencarbonsäure	194,1	S	0,5	1,0022	61,65°	123,02°	238,79°
c) Camphancarbonsäureester:							
19. d-Oxymethylencampher d-camphancarbonsäureester	344,25	B_{10}	1	0,8932	12,01°	134,45°	462,85°
20. d-Oxymethylencampher l-Camphancarbonsäureester	344,25	B_{10}	1	0,8931	4,16°	46,58°	160,35°
21. d-Oxymethylencampher dl-camphancarbonsäureester	344,25	B_{10}	1	0,8930	8,52°	95,41°	328,46°
22. l-Oxymethylencampher l-camphancarbonsäureester	344,25	B_{10}	1	0,8931	−11,98°	−134,14°	−461,80°
23. l-Oxymethylencampher d-camphancarbonsäureester	344,25	B_{10}	1	0,8933	− 4,16°	− 46,57°	−160,30°
24. l-Oxymethylencampher dl-camphancarbonsäureester	344,25	B_{10}	1	0,8932	− 8,52°	− 95,38°	−328,36°
25. dl-Oxymethylencampher d-camphancarbonsäureester	344,25	B_{10}	1	0,8935	4,99°	55,85°	192,27°
26. dl-Oxymethylencampher l-camphancarbonsäureester	344,25	B_{10}	1	0,8932	− 4,97°	− 55,90°	−192,44°
d) Camphylcarbinolester der Bornylencarbonsäuren:							
27. d-Camphylcarbinol d-bornylencarbonsäureester	344,25	B_{10}	1	0,8915	18,67°	209,42°	721,03°
28. d-Camphylcarbinol l-bornylencarbonsäureester	344,25	B_{10}	1	0,8935	− 7,39°	− 82,71°	−284,77°
29. d-Camphylcarbinol dl-bornylencarbonsäureester	344,25	B_{10}	1	0,8925	5,68°	63,64°	219,12°

Einfache Polarisationen.

	Mol.-Gew.	S: i. Subst. B: i. Benzol	Rohr i. dm	d_4^{20}	α_D^{20}	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]_D^{20}$
e) Camphylcarbinolester der Camphancarbonsäuren:							
30. d-Camphylcarbinol d-camphancarbonsäureester . .	346,3	B_{10}	1	0,8921	12,15°	136,20°	471,66°
31. d-Camphylcarbinol l-camphancarbonsäureester . .	346,3	B_{10}	1	0,8922	− 3,13°	− 35,08°	− 121,48°
32. d-Camphylcarbinol dl-camphancarbonsäureester . .	346,3	B_{10}	1	0,8944	5,53°	61,85°	214,18°
33. l-Camphylcarbinol l-camphancarbonsäureester . . .	346,3	B_{10}	1	0,8919	−12,17°	−136,45°	− 472,52°
34. l-Camphylcarbinol d-camphancarbonsäureester . .	346,3	B_{10}	1	0,8923	3,13°	35,08°	121,48°
35. l-Camphylcarbinol dl-camphancarbonsäureester . .	346,3	B_{10}	1	0,8946	− 5,54°	− 61,93°	− 214,46°
f) Hydrierungsprodukte:							
4 Isomere bei der Hydrierung von d-Oxymethylen-campher d-bornylencarbonsäure:							
36. 1 Smp. 146°	346,3	B_{10}	1	0,8921	12,17°	136,42°	472,41°
37. 2 Smp. 163°	346,3	B_{10}	1	0,8933	12,67°	141,84°	491,19°
38. 3 Smp. 169°	346,3	B_{10}	1	0,8924	8,68°	97,29°	336,92°
39. 4 Smp. 179,5°	346,3	B_{10}	1	0,8925	11,14°	124,81°	432,22°
2 Isomere bei der Hydrierung von d-Camphylcarbinol-d-bornylencarbonsäure:							
40. 1 Smp. 169°	346,3	B_{10}	1	0,8924	8,65°	96,93°	335,67°
41. 2 Smp. 179,5°	346,3	B_{10}	1	0,8926	11,17°	125,18°	433,49°
2 Isomere bei der Hydrierung von d-Oxymethylen-campher d-camphancarbonsäure:							
42. 1 Smp. 146°	346,3	B_{10}	1	0,8923	12,18°	136,00°	470,97°
43. 2 Smp. 163°	346,3	B_{10}	1	0,8930	12,68°	141,99°	491,71°
3 Isomere bei der Hydrierung von d-Oxymethylen-campher l-bornylencarbonsäureester:							
44. 1 Smp. 173°	346,3	B_5 *	1	0,8856	−2,21°	− 49,91°	− 172,84°
45. 2 Smp. 163°	346,3	B_{10}	1	0,8930	−3,78°	− 42,33°	− 146,59°
46. 3 Smp. 141°	346,3	B_{10}	1	0,8921	−3,14°	− 35,20°	− 121,90°
2 Isomere bei der Hydrierung von d-Camphylcarbinol l-bornylencarbonsäureester:							
47. 1 Smp. 173°	346,3	B_{10}	1	0,8924	−4,46°	− 49,98°	− 173,08°
48. 2 Smp. 163°	346,3	B_{10}	1	0,8929	−3,78°	− 42,33°	− 146,60°
1 Verbindung bei der Hydrierung von d-Oxymethylen-campher l-camphancarbonsäureester:							
49. 1 Smp. 141°	346,3	B_{10}	1	0,8921	−3,14°	− 35,20°	− 121,90°

* Mußte in 5%iger Lösung polarisiert werden, da die Substanz in 10%iger Lösung während der Polarisation auskristallisierte.

erwarten, die alle von einander verschieden sein müssen, weil sämtliche vier Komplexe A, B, C und D von einander verschieden sind. Es gelang sämtliche Isomere in reiner Form darzustellen. Es wird unten noch gezeigt werden, wie jedem asymmetrischen Komplex sein Vorzeichen gegeben werden konnte (siehe experimenteller Teil).

Bei der Reduktion der halbgesättigten Verbindungen entsteht immer ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom C oder D auch wieder in Plus- oder Minusform, so daß hier immer zwei neue Formen zu erwarten waren, die abwechselnd mit den bei der Hydrierung der zweifach ungesättigten Formen entstandenen identisch sein mußten. Dies ist auch in erfreulicher Weise eingetreten. Einzig bei der Reduktion des d-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäureesters konnten wegen experimenteller Schwierigkeiten nur drei von den erwarteten vier Formen gefunden werden. Diese linksdrehenden Formen entstanden dann wieder bei der Hydrierung des d-Camphylcarbinol-l-bornylencarbonsäureesters und bei der Hydrierung des d-Oxymethylencampher-l-camphancarbonsäureesters. Wegen dieser guten Übereinstimmung mit der Theorie konnte jetzt der Versuch gemacht werden, die Drehungsvorzeichen und die Teildrehungsbeträge aufzustellen, wie es aus dem Kapitel „Optische Superposition" zu ersehen ist.

Die optischen Messungen, wie sie in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt sind, wurden in 10%iger Benzollösung durchgeführt. Beim Camphylcarbinol zeigte sich die auffallende Erscheinung, daß die in benzolischer Lösung gemessene Drehung eine viel geringere als die der reinen Substanz ist.

Aus einer älteren Arbeit von H. Rupe u. Iselin[1]) über die optischen Drehungen der Methylencampherderivate geht deutlich hervor, daß dort die Unterschiede zwischen den Drehungen der Körper in Benzollösung und in Substanz bedeutend kleiner sind, somit also der Einfluß des Benzols hier ein viel geringerer ist. Die Differenzen bewegen sich für die D-Linie zwischen 5^0 bis 12^0 spezifischer Drehung und zwar bei Körpern mit durchschnittlich recht hohen Drehungen ($[\alpha]_D$ von 115^0 bis 426^0), so daß der prozentuale Unterschied dort ein sehr geringer ist. Dafür drehen diese Methylencampherderivate viel höher, so daß angenommen werden kann, daß der Einfluß des Benzols auf Camphylcarbinol ein viel größerer ist.

---

[1]) Rupe und Iselin: A. 409, 332 (1915).

Optische Superposition.

Das Prinzip der optischen Superposition wurde zuerst von van't Hoff aufgestellt und lautet: In Verbindungen mit mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen ist die Gesamtdrehung gleich der Summe der Teildrehungen, die von den einzelnen Asymmetriezentren geliefert werden, d. h. letztere beeinflussen sich gegenseitig nicht. Nach diesem Prinzip sollte also die Drehung eines Racemates, verbunden mit optisch aktiven Resten, das arithmetische Mittel sein aus den Drehungen der beiden aktiven Formen. Auf den aktiven Oxymethylencampherester der Bornylencarbonsäure angewendet, ergibt die Superpositionsregel folgendes Bild: Bezeichnet man mit A die Summe der Teildrehungen der beiden Asymmetriezentren des Oxymethylencamphers und mit B die Summe der Teildrehungen der beiden Asymmetriezentren der Bornylencarbonsäure, so muß die Gesamtdrehung des d-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäureesters

$$a_1 = A + B,$$

des d-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäureesters

$$a_2 = A - B$$

und des d-Oxymethylencampher-dl-bornylencarbonsäureesters

$$a_3 = A$$

sein. Wenn das Superpositionsprinzip erfüllt ist, muß sein:

$$\frac{a_1 + a_2}{2} = a_3 = \frac{A + B + A - B}{2} = A$$

Patterson nennt die Ansicht von van't Hoff inkorrekt[1]). Hudson stellte eine Regel auf, welche erlaubte, in gewissen Zuckern und ihren Derivaten die optische Drehung zu berechnen[2]).

---

[1]) J. ch. soc. 87, 33 (1905); 89, 1884 (1906); 91, 705 (1907).

[2]) J. amer. chim. soc. 31, 66 (1909).

Read[1]) kommt auf Grund seiner bekannten Versuche mit den stereoisomeren Menthylaminen zu dem Ergebnis: „Das Prinzip der optischen Superposition in seiner strengsten Fassung bedeutet eher ein Ideal als eine Wirklichkeit".

Für die Beurteilung der nachfolgend gefundenen Tatsache betreffend die optische Superposition sei hier noch auf die neueren Untersuchungen von Kuhn, Freudenberg u. a. hingewiesen.

Der relative Unterschied der Absorption einer Bande wird als Anisotropiefaktor bezeichnet. Der Anisotropiefaktor ist der relative Unterschied der Absorption einer Bande gegenüber rechts- und linkszirkularem Licht. Nach Kuhn ist die optische Aktivität lediglich als eine Störungserscheinung der gewöhnlichen Brechung anzusehen, die durch die Koppelungskräfte der einzelnen Molekülgruppen hervorgerufen wird und zwar in der Weise, daß die einzelnen Substituenten ihren Nachbarn eine Anisotropie aufprägen. Kuhn bezeichnet daher diesen Einfluß der Nachbargruppen als „vizinale Wirkung". Sterische Änderungen in einer Gruppe in Beziehung auf ihre Vizinalwirkung auf die Nachbarsubstituenten sind ebenso zu bewerten wie chemische Änderungen.

Es sei darauf hingewiesen, daß schon Tschugaeff gezeigt hat, daß der Einfluß eines Substituenten auf das Drehungsvermögen einer Verbindung um so größer ist, je näher dieser am aktiven Kohlenstoffatom steht[2]).

Wendet man nun das Superpositionsgesetz auf unsere Oxymethylencampherester an, so findet man, daß die durch die Rechnung erhaltenen Werte bedeutend kleiner sind als beim experimentellen Befund. Die großen Differenzen sieht man am besten, wenn man in der folgenden Tabelle die berechneten molekularen Drehungen mit den gefundenen vergleicht.

[1]) Transactions of the Faraday Soc. No. 110, Vol. XXVI, 441.

[2]) In der neueren Literatur wird immer Tschugaeff (B. 31, 1777 (1898) als derjenige Forscher bezeichnet, der zuerst das Gesetz der Fernwirkung in der Stereochemie aufgestellt habe. Das ist aber nicht ganz richtig, denn schon vor ihm haben Guye und Chavanne (Bul. Soc. Ch. (3) 15, 177 (1895); C. rend. 110, 906; 116, 1377) sich mit derartigen Untersuchungen beschäftigt.

Wenn gewisse Substituenten Absorptionsbanden nahe am Sichtbaren besitzen, so muß ihre Anisotropie infolge der größeren Entfernung vom asymmetrischen Zentrum geringer werden (Entfernungsgesetz). Kurze Zeit nach Tschugaeff haben Rupe und Mitarbeiter durch mehrere experimentelle Beiträge dieses Entfernungsgesetz bewiesen und erweitert (siehe A. 327, 165 (1903); A. 369, 363 (1909); A. 399, 149 (1913); A. 409, 327 (1915).

	$[M]_D^{20}$ ber.	$[M]_D^{20}$ gef.	Differenz
d-Oxymethylencampher d-Camphancarbonsäure	283,72	462,85	179,13
d-Camphylcarbinol d-Bornylencarbonsäure	379,77	721,03	341,26
d-Oxymethylencampher d-Bornylencarbonsäure	414,91	715,51	300,60
l-Camphylcarbinol l-Camphancarbonsäure	– 248,45	– 472,45	223,70
d-Camphylcarbinol l-Camphancarbonsäure	– 21,73	– 121,48	99,75
d-Camphylcarbinol d-Camphancarbonsäure	– 248,58	471,66	223,08
d-Camphylcarbinol l-Bornylencarbonsäure	– 152,82	– 284,70	131,88
d-Oxymethylencampher l-Camphancarbonsäure	13,41	160,35	146,94
l-Oxymethylencampher d-Camphancarbonsäure	– 13,64	– 160,30	146,66

Daraus schließen wir, daß in unseren Estern ein starker polarer Einfluß vorhanden sein muß. Beim Verestern einer optisch aktiven Hydroxylverbindung mit einer optisch aktiven Säure addieren sich demnach zwei Komponenten, einerseits die polare Wirkung und andererseits die optisch aktiven Komplexe.

Bezeichnen wir die Drehung der Oxymethylencamphergruppe mit A und die der Bornylencarbonsäuregruppe mit B, bezogen auf die molekularen Drehungen, so können wir diese Komplexe A und B durch Subtraktion der molekularen Drehung des d-Oxymethylencampheresters der l-Bornylencarbonsäure von der Drehung des d-Oxymethylencampher d-bornylencarbonsäureesters berechnen.

Mol.-Drehungen

$$A + B = 715{,}51^0$$
$$A - B = 163{,}38^0$$
$$2A = 879{,}34^0$$
$$2B = 551{,}68^0$$
$$A = 439{,}67^0$$
$$B = 275{,}84^0$$

Den polaren Einfluß der Komplexe A und B eliminieren wir durch Subtraktion der Eigendrehungen, die sich aus den racemischen Formen ergeben:

	Mol.-Drehungen
Komplex A	= 439,67° ber.
A Eigendrehung aus d-Oxymethylencampher / dl-Borylencarbonsäureester	= 333,21° [1])
Polareinfluß des Oxymethylencamphers auf Bornylencarbonsäure	= 106,46°
Komplex B	= 275,84° ber.
B Eigendrehung aus dl-Oxymethylencampher / d-Bornylencarbonsäureester	= 256,64° [1])
Polareinfluß der Bornylencarbonsäure auf Oxymethylencampher	= 19,20°

Wir sehen also daraus, daß der polare Einfluß des Oxymethylencamphers bedeutend größer ist als der der Bornylencarbonsäure, was auf die Anwesenheit der Ketogruppe im Oxymethylencampher zurückzuführen ist.

Die Drehung $[M]_D^{20}$ des d-Oxymethylencampher dl-bornylencarbonsäureesters beträgt 333,21°. Das Molekulargewicht ist doppelt so groß als das des Oxymethylencamphers und dividiert man den Drehungswert durch 2, so erhält man 166,6°, was mit der Drehung $[M]_D^{20}$ des Oxymethylencamphers von 157,84° übereinstimmt. Vergleicht man in der Arbeit Ackermann [2]) die Drehung des Methylencamphers mit der des Oxymethylencamphers, so sieht man, daß die Drehung des Oxymethylencamphers nur etwa die Hälfte des Methylencamphers ausmacht. Demnach ist der polare Einfluß beim Oxymethylencampher viel größer als bei der Bornylencarbonsäure.

Berechnen wir die optische Superposition für Mol.-Drehungen, so ist:

d-Oxymethylencampher	= 157,84°
d- Bornylencarbonsäure	= 266,35°
	424,19°

Dies sollte also die berechnete Drehung des d-Oxymethylencampher d-bornylencarbonsäureesters sein.

[1]) Siehe Tabelle über einfache Polarisationen!
[2]) Rupe und Ackermann A. 420, 23 (1919).

Die Differenz zwischen dem gefundenen Wert 715,51° und dem berechneten Wert 424,19° beträgt 291,32°, auf diese Weise kommt man also nicht zum Ziele. Benützen wir aber die berechneten Teildrehungen der Komplexe A und B (vgl. S. 10), so bekommen wir durch Addition die Drehung des d-Oxymethylen d-bornylencarbonsäureesters, durch Subtraktion die Drehung des d-Oxymethylencampher l-bornylencarbonsäureesters:

A	= 439,67°
B	= 275,84°
A + B	= 715,51°
A − B	= 163,81°

Die berechneten Werte stimmen also jetzt mit den gefundenen überein.

Wenden wir das Prinzip der optischen Überlagerung nun auch für d-Oxymethylencampher dl-bornylencarbonsäureester und dl-Oxymethylencampher d-bornylencarbonsäureester an, nach Abzug des Gesamtpolareinflusses von A und B, so erhalten wir folgendes Bild:

Nach S. 10 beträgt der Polareinfluß

auf den Komplex A 106,46° (Oxymethylen)

auf den Komplex B 19,20° (Bornylen)

Polar-Gesamteinfluß des Komplexes A + B = 125,66°

Polar-Gesamteinfluß des Komplexes A − B = 87,26°

A + B	= 715,51°	− 125,66°	= 589,85°
A − B	= 163,83°	− 87,26°	= 76,57°
2 A	. . . . .		= 666,42°
A	. . . . .		= 333,21°
2 B	. . . . .		= 513,28°
B	. . . . .		= 256,64°

Die berechneten Werte stimmen auch hier mit den gefundenen überein (vgl. S. 10). Wir sehen also, daß das optische Superpositionsprinzip für die Formen d-Oxymethylencampher d-bornylencarbonsäure, d-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäure und für die entsprechenden Antipoden stimmt, es besteht aber keine Möglichkeit der Prüfung, da wir ja nur die beiden Formen Oxymethylencampher und Bornylencarbonsäure haben.

Vergleicht man bei den folgenden Estern die gefundenen molekularen Drehungen, nach Abzug der Polareinflüsse des Komplexes A oder B mit den berechneten Werten:

	$[M]_D^{20}$ ber.	$[M]_D^{20}$ gef.	Polareinfl. abgez.
d-Oxymethylencampher d-camphancarbonsäure	283,72	462,85	356,39
d-Camphylcarbinol d-bornylencarbonsäure	379,77	721,03	529,83

so sieht man, daß die experimentell gefundenen Zahlen noch bedeutend zu hoch sind. Demnach müssen in den einfach ungesättigten Estern: Camphylcarbinolbornylencarbonsäure und Oxymethylencamphercamphancarbonsäure Einflüsse der Komplexe C und D vorhanden sein.

Berechnung der Drehungen C und D.

Wir berechnen nun zuerst den Komplex D[1]) der Camphancarbonsäure. Subtrahiert man von der Drehung der Bornylencarbonsäure die der Camphancarbonsäure, so erhält man die Differenz. $\triangle \cdot \triangle$ enthält den Polareinfluß und die Wirkung, welche die Aufhebung der Doppelbindung hervorruft. Dadurch, daß die Doppelbindung aufgehoben wird, wird die Drehung erniedrigt und dem Komplex $\triangle$ deshalb ein Minuszeichen gegeben.

d-Camphancarbonsäure = 135,16°
d-Bornylencarbonsäure = 266,35°
Differenz = −131,19°

In dieser Differenz ist enthalten die Aufhebung einer Doppelbindung und die Entstehung des neuen asymmetrischen Komplexes D.

d-Oxymethylencampher d-camphancarbonsäure enthält die Eigendrehung A des Oxymethylencampherkomplexes = 333,21° und die Eigendrehung B des Bornylencarbonsäurekomplexes . . . . . = 256,64°

589,85°
vermehrt um die polare Differenz = −131,19°
458,66°

[1]) Siehe S. 4.

Das berechnete Ergebnis stimmt mit der Mol.-Drehung 462,85° des d-Oxymethylencampher d-camphancarbonsäureesters überein.

d-Oxymethylencampher l-camphancarbonsäure enthält
die Eigendrehung A . . . . . = 333,21° –
und die Eigendrehung B . . . . . = -256,64° +

76,57°
+ 131,19°

Berechnete Drehung des Oxymethylencamphers = 207,76°

d-Oxymethylencampher l-camphancarbonsäure = 160,35° gef. M.D.
d-Oxymethylencampher l-camphancarbonsäure = 207,76° ber. M.D.

Differenz = 47,41°

Diese Differenz entspricht der Verkleinerung der Drehung infolge des Verschwindens der Doppelbindung. Sie ist immer absolut zu nehmen, also im Sinne einer Verkleinerung der Drehung. Subtrahiert man diesen Wert von △ = – 131,19°, so bekommt man für die Wirkung des Komplexes D = 83,78°. Mit den gefundenen Zahlen berechnen wir nun die Drehung des l-Oxymethylencampher-d-camphancarbonsäureesters und d-Oxymethylencampher-l-camphancarbonsäureesters:

A = – 333,2°	– Eigendrehung	A = 333,2°	+ Eigendrehung
B = + 256,6°	+ Eigendrehung	B = 256,6°	– Eigendrehung
– 76,6°		76,6°	
– 83,8°	D-Wirkung	83,8°	D-Wirkung
– 160,4°		160,4°	

Wir kommen also zum Schlusse, daß man auf solche Weise berechnete Zahlen der Molekulardrehungen erhält, die mit den experimentell gefundenen übereinstimmen.

Versuchen wir nun, auch die Wirkung des Komplexes C zu bestimmen, so können wir etwa so vorgehen, daß wir die Drehungen von Oxymethylencampher und Camphylcarbinol miteinander vergleichen.

Experimentell gefundene Molekular-Drehungen:

d-Oxymethylencampher	157,84°
d-Oxymethylencampher-dl-bornylencarbonsäure	333,21°
d-Oxymethylencampher-dl-camphancarbonsäure	328,46°
d-Camphylcarbinol	46,73°
d-Camphylcarbinol-dl-bornylencarbonsäure	219,12°
d-Camphylcarbinol-dl-camphancarbonsäure	214,18°

d-Oxymethylencampher	157,84°
d-Camphylcarbinol in 10% Benzol	46,73°
Differenz	111,11°

Diese Differenz ist in der gleichen Größenordnung wie die zwischen Bornylencarbonsäure und Camphancarbonsäure.

Vergleichen wir weiter

d-Oxymethylencampher-dl-bornylencarbonsäure	333,21°
d-Camphylcarbinol-dl-bornylencarbonsäure	219,12°
	114,09°

ferner

d-Oxymethylencampher-dl-camphancarbonsäure	328,46°
d-Camphylcarbinol-dl-camphancarbonsäure	214,18°
	114,28°

Die Differenz von 114° (resp. 111°) enthält die Wirkung einer aufgehobenen Doppelbindung und die Entstehung des neuen asymmetrischen Komplexes C. Weil die Verbindungen zwischen racemischen Camphylcarbinol und optisch aktiven Carbonsäuren noch nicht hergestellt wurden, ist es vorerst noch nicht möglich, diese Differenz zu zerlegen, wie es uns gelungen ist mit der Differenz zwischen Bornylencarbonsäure und Camphancarbonsäure.

Interessant ist jedoch der Vergleich zwischen den Drehungen der beiden Ester

d-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäure	715,51°
d-Camphylcarbinol-d-camphancarbonsäure	471,66°
	243,85°

Diese Differenz enthält einmal die Drehungsänderung vom Übergang des Oxymethylencamphers in Camphylcarbinol, also	114°
dazu die Drehungsänderung beim Übergang von Bornylencarbonsäure in Camphancarbonsäure	131°
	245°

Überträgt man die Ausführungen über Eliminierung der polaren Einflüsse auf alle 4 Komplexe A, B, C und D, so stimmen die Berechnungen mit den experimentellen Befunden nicht mehr überein. Wir versuchten deshalb durch Berechnung der Teilbeträge aus den Hydrierungsprodukten zum Ziele zu gelangen.

Für die 4 Isomeren, welche bei der Hydrierung des d-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäureesters entstanden sind, haben wir die folgenden Gleichungen aufgestellt:

1. A + B + C + D = + 491,19° Mol.-Drehung
2. A + B − C + D = + 472,41°
3. A + B + C − D = + 432,22°
4. A + B − C − D = + 336,92°

In der Aufstellung dieser 4 Gleichungen ist nur die erste willkürlich. Dann aber ergeben sich die Vorzeichen nach folgender Überlegung: die am wenigsten stark drehende Form muß C oder D negativ haben, dann bleiben für die beiden andern Formen (2 und 3) nur die weiteren Bezeichnungen übrig.

In allen 4 Fällen nehmen wir A und B als positiv an. In der am stärksten drehenden Form (Configuration 1) nehmen wir C und D als positiv, in der am schwächsten drehenden Form (Configuration 4) als negativ an.

Diese beiden stärkstdrehenden Formen erhalten wir auch bei der Hydrierung des d-Oxymethylencampher-d-camphancarbonsäureesters, wobei nun der Komplex C in Plus- und Minusform neu gebildet wird. Da wir in der stärkstdrehenden Form C ein Pluszeichen geben, muß in der zweiten Form C ein Minuszeichen aufweisen.

Die Drehung des synthetischen Camphylcarbinol-camphancarbonsäureesters aus den beiden plus-Komponenten beträgt 471,66° und gehört also unter 2. A + B − C + D.

Zu den beiden am schwächsten drehenden Formen gelangen wir auch durch Hydrierung des d-Camphylcarbinol-d-bornylencarbonsäureesters. Den neu gebildeten Komplex D bezeichnen wir in beiden Fällen als negativ, da ja diese Formen im Vergleich zu den anderen schwächer drehen. In der stärker drehenden Form (Configuration 3) muß C positiv sein, da nach unserer Annahme C in den stärker drehenden Formen positiv eingesetzt wird.

Die vorher schon auf S. 10 berechneten Werte von Komplex A = 439,67° und von Komplex B = 278,84° sind, mit den höchsten Drehungen der Isomeren verglichen, viel zu groß.

Für die 3 Isomeren, die bei der Hydrierung des d-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäureesters auftreten, haben wir die drei Gleichungen:

Mol.-Drehungen

1. A − C − D − B = − 172,84°
2. A − C + D − B = − 146,59°
3. A + C + D − B = − 121,90°

Alle 3 Formen drehen nach links. B muß demnach in allen 3 Fällen negativ sein. A setzen wir als positiv ein. In der am schwächsten nach links drehenden Form (Configuration 3) geben wir C und D ein positives Vorzeichen, da sich diese Form am meisten dem positiven Werte nähert. Im Gegensatz dazu nehmen wir in der Form, die am stärksten nach links dreht (Configuration 1) C und D als negativ an. In der mittleren Form (Configuration 2) setzen wir C negativ und D positiv ein.

Bei der Hydrierung des d-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäureesters haben wir die oben aufgestellten 4 Gleichungen. A und B, die immer positives Vorzeichen haben, fassen wir als eine Unbekannte auf, D und C als weitere, so daß im Ganzen zur Berechnung von C und D drei Gleichungen erforderlich sind.

1.	A	+	B	+	C	+	D	=	491,19°
− 3.	A	+	B	+	C	−	D	=	432,22°
							2D	=	58,97°
							D_1	=	29,48°
1.	A	+	B	+	C	+	D	=	491,19°
+ 3.	A	+	B	+	C	−	D	=	432,22°
	2A	+	2B	+	2C			=	923,41°
	A	+	B	+	C			=	461,70°
=	A	+	B	−	C			=	404,66°
					2C			=	57,04°
					C_1			=	28,52°
2.	A	+	B	+	C	+	D	=	472,41°
− 4.	A	+	B	−	C	−	D	=	336,92°
							2D	=	135,49°
							D_2	=	67,74°

2.	A	+	B	−	C	+	D	=	472,41°
+ 4.	A	+	B	−	C	−	D	=	336,92°
	2A	+	2B	−	2C			=	809,33°
	A	+	B	−	C			=	404,66°
1.	A	+	B	+	C	+	D	=	491,19°
− 2.	A	+	B	−	C	+	D	=	472,41°
					2C			=	18,78°
					C_2			=	9,39°
3.	A	+	B	+	C	−	D	=	432,22°
− 4.	A	+	B	+	C	−	D	=	336,92°
					2C			=	95,30°
					C_3			=	47,65°

Die berechneten Werte für D und C zeigen untereinander große Differenzen, die sehr schwer zu erklären sind. Die Zahlen sagen uns, daß im Gebäude des Moleküls etwas nicht erklärlich ist. Uns blieb daher nur die letzte Möglichkeit, die Teilbeträge aus den experimentell gefundenen Daten unter Anwendung nur einer Racemform zu berechnen. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der experimentell gefundenen Mol-Drehungen, wobei O bedeutet, daß eine Racemform vorliegt.

I	A + D + B =	462,85°	d-Oxymethylencampher-d-camphancarbonsäure
	A OD + OB =	328,46° A	d-Oxymethylencampher-dl-camphancarbonsäure
	OA + D − B =	−192,44°	dl-Oxymethylencampher-l-camphancarbonsäure
	−A OD OB =	−328,36° A	l-Oxymethylencampher-dl-camphancarbonsäure
	OA + D + B =	192,27°	dl-Oxymethylencampher-d-camphancarbonsäure
II	OA + B =	256,64° B	dl-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäure
	OA − B =	−256,71° B	dl-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäure
	+A OB =	332,21° A	d-Oxymethylencampher-dl-bornylencarbonsäure
	−A OB =	−332,91° A	l-Oxymethylencampher-dl-bornylencarbonsäure

A + C OD OB =	214,18°	d-Camphylcarbinol-dl-camphancarbonsäure
A + C OB =	219,12°	d-Camphylcarbinol-dl-bornylencarbonsäure
−A − C OD OB =	−214,46°	l-Camphylcarbinol-dl-camphancarbonsäure

D wird nun auf folgende Weise berechnet:

D + B	= 192,27°	aus Tabelle I
−B	= 256,68°	aus Tabelle II
D	= −64,41°	

stimmt mit dem berechneten Werte für D_2 = 67,74° überein, ist aber negativ.

C können wir an Hand dieser Zahlen nicht bestimmen, da es im dl-Oxymethylencampher steckt und die Ester des dl-Camphylcarbinols mit d- und l-Bornylencarbonsäure und d- und l-Camphancarbonsäure noch nicht hergestellt worden sind. (Wir können aber C durch Extrapolieren aus den bekannten Größen A, B und D berechnen).

A	+	B	+	C + D	= 491,19°
328,41°		256,68°		C − 64,41°	= 491,19°
				C + 521,17°	= 491,19°
				C_1	= −29,98°

A	+	B	−	C + D	= 472,41°
328,41°		256,68°	−	C − 64,41°	= 472,41°
			−	C + 521,76°	= 472,41°
			−	C	= − 49,35°

Die gefundenen Werte für C sind, verglichen mit den berechneten, zu hoch und in beiden Fällen negativ. Es besteht hier also ein Unterschied, den wir unmöglich erklären können, da ja die höchstdrehende Form positiv ist.

Beim Versuch, die Superposition zu berechnen, gelangen wir hier zu unmöglichen Zahlen. Aus allem geht hervor, daß die optische Superposition stimmt, sobald nur zwei oder drei Teilbeträge in Betracht kommen, wenn aber der vierte Teilbetrag mit einbezogen wird, hört jede Übereinstimmung auf.

Betrachtet man die nachfolgende Tabelle:

d-Camphylcarbinol-d-camphancarbonsäure	synth.	=	471,66°
d-Oxymethylencampher-d-camphancarbonsäure	„	=	462,85°
d-Camphylcarbinol-d-bornylencarbonsäure	„	=	721,03°
d-Oxymethylencampher-d-bornylencampher	„	=	715,51°
d-Camphylcarbinol-dl-camphancarbonsäure	„	=	214,18°
d-Oxymethylencampher-dl-camphancarbonsäure	„	=	328,46°
d-Camphancarbinol-dl-bornylencarbonsäure	„	=	219,12°
d-Oxymethylencampher-dl-bornylencarbonsäure	„	=	333,21°

so ergibt sich, daß die Drehungen des d-Oxymethylencampher-d-camphancarbonsäureesters, verglichen mit dem d-Camphylcarbinol-d-camphancarbonsäureester fast gleich sind. Dasselbe ist auch der Fall, wenn Oxymethylencampher und Camphylcarbinol mit der ungesättigten Bornylencarbonsäure verestert sind. Die

starke Drehungsdifferenz zwischen Camphylcarbinol und Oxymethylencampher ist in diesen Estern so gut wie vollständig verschwunden. Sind dagegen d-Camphylcarbinol und d-Oxymethylencampher mit der dl-Camphan- und dl-Bornylencarbonsäure verestert, dann entsprechen die Drehungsunterschiede derjenigen zwischen Oxymethylencampher und Camphylcarbinol (der Wert für Camphylcarbinol in 10%iger Benzollösung), z. B.

d-Oxymethylencampher dl-Bornylencarbonsäure	333,21°
d-Camphylcarbinol dl-Bornylencarbonsäure . .	219,12°
Differenz =	114,09°

d-Oxymethylencampher	157,84°
d-Camphylcarbinol in 10% Benzol . .	46,73°
Differenz =	111,11°

(vergl. auch S. 14)

Bei der Bildung der zwei neuen asymmetrischen Kohlenstoffatome C und D entstehen Drehungen, die vorläufig absolut unerklärlich sind. Es treten hier Wirkungen der asymmetrischen Zentren aufeinander ein, wie sie bisher noch nie beobachtet worden sind; sie machen in einem solchen Falle die Berechnung der optischen Superposition ganz unmöglich. Es ist hier eine noch nie beobachtete Art der „Induktion", die event. an die Gedanken erinnert, die von Mc. Kenzie und seinen Schülern in den letzten Jahren entwickelt worden sind. Man darf nicht übersehen, daß die Komplexe A und B je zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, die offenbar jetzt ganz individuell beeinflußt werden. Dieselben Drehungen finden sich auch bei den durch Hydrierung dargestellten Camphylcarbinol-camphancarbonsäureestern, wenn auch dort die Differenz zwischen den hydrierten Estern und den Camphancarbonsäureestern des Oxymethylencamphers größer ist. In einem Falle sogar nähert sich die Differenz der berechneten zwischen Camphylcarbinol und Oxymethylencampher (molekulare Drehung); diese beträgt 44°, während sie zwischen der Form + A − C − D + B und zwischen der molekularen Drehung des synthetischen Esters − 30,7° beträgt. Sämtliche 4 Camphancarbonsäureester des Camphylcarbinols verhalten sich ungefähr ähnlich in ihren molekularen Drehungen. Es kommt hier ein ganz neues Moment in die Betrachtung der optischen Superposition.

Rotationsdispersion.

Die Rotationsdispersion wurde nicht von allen Estern bestimmt, sondern nur von denjenigen, die in bestimmter Richtung ein gewisses Interesse beanspruchen konnten. Auch hier wurden alle Polarisationen in 10 %iger Benzollösung im 1-dm-Rohr bei 20° durchgeführt und zwar für die 6 Lichtarten, gemessen in Angström-Einheiten: die rote C-Linie: = 6563 Å, die rote Ca-Linie: = 6152 Å, die gelbe D-Linie: = 5893 Å, die grüne Hg-Linie: = 5460,7 Å, die blaugrüne Cu-Linie: = 5105,6 Å, die blaue F-Linie: = 4861 Å (siehe die weiter unten angeführte Tabelle). Ferner wurden alle Konstanten berechnet: Dispersionsquotient = $\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$, die charakteristische Wellenlänge $\lambda\,\alpha$ [1]), $\lambda\,o^2$ [2]), die Wellenlänge der Absorption, die Eigenfrequenz, P. R. D. [3]) = Produkt der Rotationsdispersion. In allen Fällen wurde ferner die Konstante K = Maß für den absoluten Wert der Drehungen aus der Drude'schen Formel berechnet. Diese erlaubt, die spezifischen Drehungen zu berechnen und mit den gefundenen zu vergleichen. Die berechneten Werte einiger Stammsubstanzen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

	$[\alpha]C$ gef.	$[\alpha]F$ gef.	$[\alpha]C$ ber.	$[\alpha]F$ ber.
d-Oxymethylencampher	62,24°	140,48°	62,38°	141,59°
d-Bornylencarbonsäure	113,85°	241,15°	114,45°	243,03°
l-Camphancarbonsäure	58,26°	115,97°	57,98°	116,55°
d-Oxymethylencampher-d-camphancarbonsäure	102,44°	229,17°	102,32°	229,78°
d-Camphylcarbinol in Benzol	18,58°	52,15°	18,52°	52,49°
d-Camphylcarbinol-l-camphancarbonsäure . .	−27,57°	−54,45°	−27,47°	−55,38°

[1]) Rupe, A. 409, 336 (1915).

[2]) Rupe, A. 420, 1 (1920).

[3]) Rupe, A. 428, 188 (1922); Journ. chim. phys. 20, 97 (1923).

Wenn diese Zahlen übereinstimmen, dann liegt keine Anomalie vor, sondern die Dispersion entspricht der eingliedrigen Formel von Drude. Eine Anomalie der Rotationsdispersion wurde in der Tat dort gefunden, wo wir sie erwarten konnten, nämlich bei den beiden Estern: d-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäure und l-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäure in der Tabelle Nr. 10 und 13. Dort sind die λo^2 negativ, die λa fallen stark aus der Reihe heraus, sodaß die Produkte der Rotationsdispersion nicht berechnet werden konnten. Ebenso zeigt der Dispersionsquotient die für anormale Verbindungen charakteristische kleine Zahl 1,7.

Jeder der aktiven Komplexe besitzt eine eigene Rotationsdispersionskurve. Die Resultante aus diesen ist die aus den experimentellen Messungen sich ergebende Kurve, die dann eben unter bestimmten Umständen innerhalb bestimmter Grenzen eine Anomalie besitzen kann. So z. B. zeigt der d-β-Camphersulfosäure-l-menthylester von Tschugaeff[1]) anomale Rotationsdispersion, während der l-β-Camphersulfosäure-l-menthylester normal dispergiert. Eine ähnliche Kombination haben wir im Triphenylaminocampher[2]), der eine totale Anomalie der Rotationsdispersion besitzt. Der Verlauf der Kurven der Komplexe A und B läßt sich aus den polarimetrisch gefundenen Daten berechnen.

In der nach Rupe und Kopp[3]) angegebenen Art wurden durch Kombination der Dispersionskurven der beiden Körper d-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäure und d-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäure und den optischen Antipoden, die dem Aufbau ihrer optisch wirksamen Asymmetriezentren nach als (A + B) resp. (− A − B) und (A − B) resp. (− A + B) bezeichnet werden können, die Werte für A + B für die einzelnen Linien berechnet.

I. $(A+B) + (A-B) = 2A$ I'. $(-A-B) + (-A+B) = -2A$

II. $(A+B) - (A-B) = 2B$ II'. $(-A-B) - (-A+B) = -2B$

---

[1]) L. Tschugaeff, B. 44, 2024 (1911); B. 45, 2759 (1912).

[2]) H. Rupe und H. Schmid, Helv. V, 437 (1922).

[3]) H. Rupe und E. Kopp, A. 440, 215 (1925).

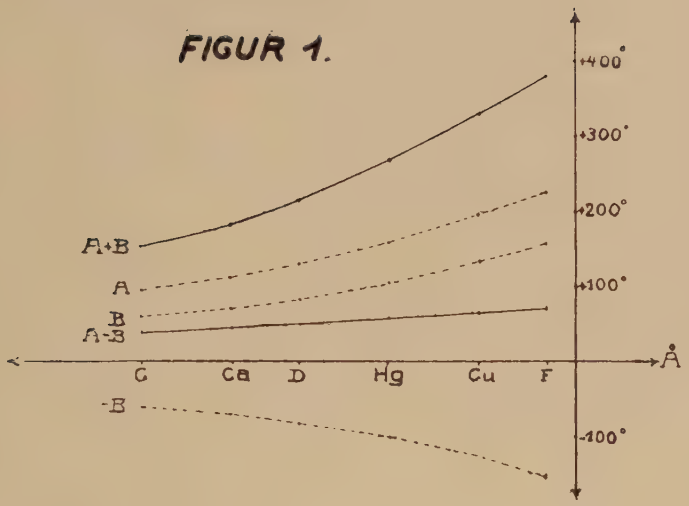
		C	Ca	D	Hg	Cu	F
d-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäureester	gef.	157,22°	184,96°	209,07°	259,70°	326,22°	374,90°
d-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäureester	gef.	38,70°	43,40°	47,87°	54,47°	61,85°	65,88°
l-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäureester	gef.	−159,40°	−185,99°	−209,12°	−257,71°	−324,29°	−365,06°
l-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäureester	gef.	− 38,81°	− 43,29°	− 48,09°	− 54,24°	− 61,07°	− 65,99°
Für A berechnet		97,96°	114,18°	128,47°	157,09°	194,03°	220,39°
Für B berechnet		59,26°	70,78°	80,60°	102,61°	132,19°	154,51°
Für −A berechnet		−99,10°	−114,64°	−128,60°	−155,98°	−192,68°	−215,53°
Für −B berechnet		−60,30°	− 71,35°	− 80,51°	−101,73°	−131,61°	−149,54°

Daraus ergeben sich die Dispersionsquotienten für A und B zu:

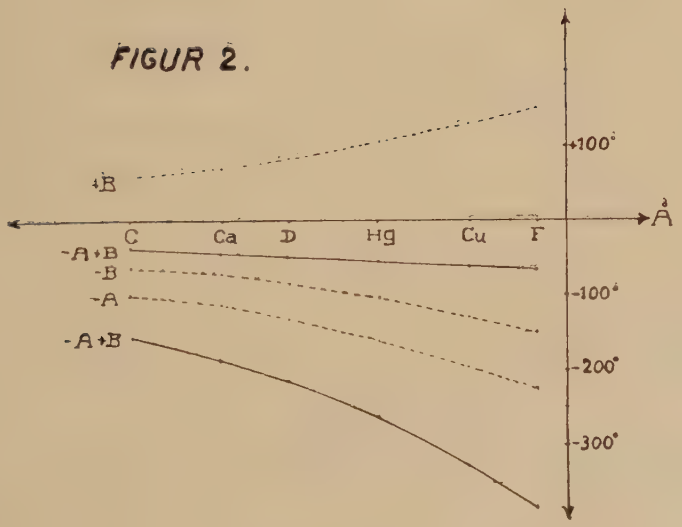
$$A: \frac{[\alpha]\ F}{[\alpha]\ C} = 2{,}25° \qquad B: \frac{[\alpha]\ F}{[\alpha]\ C} = 2{,}61° \qquad -A: \frac{[\alpha]\ F}{[\alpha]\ C} = 2{,}17° \qquad -B: \frac{[\alpha]\ F}{[\alpha]\ C} = 2{,}48°.$$

Die zwei folgenden graphischen Darstellungen (Fig. 1 und Fig. 2) geben ein Bild von den nach Gleichung I und II resp. I' und II' berechneten Kurven A und B resp. −A und −B, sowie deren experimentell bestimmten Resultanten (+A − B) und (A + B) resp. (−A + B) und (−A − B.)

FIGUR 1.



FIGUR 2.



Wir haben also hier eine komplexe oder relative Anomalie, die Resultanten-Kurve verläuft beinahe horizontal. Die Anomalie war hier deshalb zu erwarten, weil hier eine rechts und eine links verlaufende Kurve vorliegt, deren Resultante, und das ist die Kurve, die beobachtet worden ist, komplex verläuft (nicht ganz normal). Interessant ist, daß nur die ungesättigten Ester diese ausgeprägte Anomalie zeigen.

Bei dieser Gelegenheit mag nochmals darauf hingewiesen werden, daß es, wie Tschugaeff richtig bemerkt hat, ganz vom Zufall abhängt, ob bei der Synthese eines optisch aktiven Körpers aus zwei Substanzen von verschieden großen und entgegengesetztem Drehungsvermögen eine Verbindung mit intramolekularer Dispersionsanomalie sich bildet. So z. B. zeigt der Ester der d-Campholsäure mit l-Menthol keine Anomalie [1]).

Wir möchten auch darauf hinweisen, daß bei den Estern des d-Oxymethylencamphers mit l-Camphancarbonsäure eine beginnende Anomalie vorliegt, denn wir haben ein auffallend großes λo^2 und damit ein großes P. R. D. Allerdings stimmen die berechneten mit den gefundenen Konstanten genügend überein, so daß es sich wohl hier um eine Verschiebung der Kurve im Koordinatensystem handelt und zwar nach links, denn großes λo^2 u. kleines λa bedeutet Verschiebung der Kurve (Hyperbel) im Koordinatensystem nach links [2]).

Beim Vergleich der Konstanten der Rotationsdispersion ist uns aufgefallen, daß ein einfacher Zusammenhang zwischen Dispersionsquotient $\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$ mit dem P. R. D. besteht. Großes $\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$ bedeutet großes P. R. D. und umgekehrt. Das ist am besten aus der nachfolgend zusammengestellten Tabelle ersichtlich:

	$\frac{[\alpha]\,F}{[\alpha]\,C}$	P.R.D.	λo^2	λa
l-Oxymethylencampher-l-camphancarbonsäure	2,54	202,87	0,1134	562,90
d-Camphylcarbinol	2,44	182,70	0,1010	547,70
d-Oxymethylencampher	2,26	173,20	0,0833	600,15
d-Camphancarbonsäure	1,99	135,50	0,0410	657,80
d-Oxymethylencampher-l-camphancarbonsäure	2,56	192,00	0,1150	560,20
l-Camphylcarbinol-d-camphancarbonsäure . .	1,96	139,70	0,0440	665,04
d-Camphylcarbinol-l-bornylencarbonsäure . .	1,94	124,10	0,0339	674,00[3])
Hydrierungsprodukt des d-Camphylcarbinol-l-bornylensäureesters, Schmelzpunkt 173°	2,61	187,20	0,1120	559,30
l-Bornylencarbonsäure	2,11	157,00	0,0625	628,30

[1]) Rupe und H. Burckhardt, A. 428, 184 (1921).

[2]) Rupe und Kägi, A. 420, 33 (1919); Rupe und Kopp, A. 440, 216 (1924); Rupe, Journ. chim. phys. Tome 20, 87 (1923).

[3]) Kleine Anomalie, siehe Berechnung der Rotationsdispersion.

Beim Vergleich der von uns gefundenen Konstanten der Ausgangsmaterialien mit denjenigen von Kopp [1]) haben sich kleine Differenzen herausgestellt:

		λo^2	λa	P.R.D.	$\frac{[\alpha]F}{[\alpha]C}$
I. Rupe und Werdenberg [2])					
Bornylencarbonsäure	(B)	0,06300	628,0	157,1	2,100
Camphancarbonsäure	(B)	0,04120	657,0	133,0	1,990
II. Rupe und Kopp					
Bornylencarbonsäure	(B)	0,05820	635,2	153,2	2,090
Camphancarbonsäure	(A)	0,03329	669,2	122,1	1,957
Camphancarbonsäureäthylester	(B)	0,03570	662,0	126,0	1,980
III. Rupe und Werdenberg					
Oxymethylencampher-bornylencarbonsäureester .		0,09800	590,0	182,0	2,2-2,3
Oxymethylencampher-camphancarbonsäureester .		0,08900	600,8	173,0	2,290
l-Camphylcarbinol-d-camphancarbonsäureester .		0,04410	663,0	139,0	1,970
d-Camphylcarbinol-d-bornylencarbonsäureester .		0,07573	608,05	167,3	2,200
d-Camphylcarbinol-l-bornylencarbonsäureester [3])		0,03390	674,01	124,12	1,940

(B) = Benzol, (A) = Alkohol.

Vonaesch und Kopp [4]) haben die Ester der Bornylen- und Camphancarbonsäure mit aliphatischen einfachen Alkoholen,

[1]) Rupe und Kopp, A. 440, 219 (1924).

[2]) Relativ kleine Differenzen zwischen Bornylen- und Camphancarbonsäure können von der Anwendung unseres neuen Monochromators herrühren.

[3]) Hier prägt sich in den Konstanten deutlich die komplexe Anomalie aus.

[4]) Rupe und Kopp, A. 440, 219 (1924).

Methyl- und Äthyl- dargestellt. Die Differenzen zwischen den einfachen Äthyl- und Methylestern von Kopp und Vonaesch und unseren Oxymethylencampherestern sind ziemlich groß, aber das erklärt sich selbstverständlich und muß auch so sein, weil in unserer Arbeit die eine Komponente das stark ungesättigte und optisch aktive Oxymethylencampherderivat ist. In der Tat zeigt sich in hochinteressanter Weise der polare Einfluß, denn die gesättigte Verbindung l-Camphylcarbinol-d-camphancarbonsäure nähert sich den Werten, welche von Kopp und Vonaesch für die Ester der Camphancarbonsäure gefunden wurden (vergl. S. 25).

Es sei darauf hingewiesen, daß in der Arbeit von Kopp und Vonaesch Bornylencarbonsäure und Camphancarbonsäure sowie deren Methyl- und Äthylester schon beschrieben und optisch gemessen worden sind.

Rotationsdispersion.

		S: i. Subst. B: i. Benzol	Rohr i. dm	d_4^{20}	α_C^{20}	α_{Ca}^{20}	α_D^{20}	α_{Hg}^{20}	α_{Cu}^{20}	α_F^{20}
1.	d-Oxymethylencampher Enddrehung	B_{10}	1	0,8934	5,56°	6,52°	7,37°	9,07°	10,94°	12,55°
2.	l-Oxymethylencampher Enddrehung	B_{10}	1	0,8933	− 5,57°	− 6,52°	− 7,38°	− 9,07°	− 10,95°	− 12,59°
3.	d-Bornylencarbonsäure	B_{10}	1	0,8914	10,15°	11,72°	13,15°	15,88°	18,89°	21,50°
4.	l-Bornylencarbonsäure	B_{10}	1	0,8912	− 10,15°	− 11,72°	− 13,16°	− 15,87°	− 18,87°	− 21,38°
9.	d-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäureester	B_{10}	1	0,8956	14,22°	16,73°	18,91°	23,49°	28,83°	33,91°
12.	l-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäure	B_{10}	1	0,8952	− 14,27°	− 16,65°	− 18,72°	− 23,07°	− 29,03°	− 32,68°
10.	d-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäureester	B_{10}	1	0,8940	3,46°	3,88°	4,28°	4,87°	5,44°	5,89°
13.	l-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäureester	B_{10}	1	0,8941	− 3,47°	− 3,87°	− 4,30°	− 4,85°	− 5,46°	− 5,90°
5.	d-Camphancarbonsäure	B_{10}	1	0,8907	5,19°	5,96°	6,61°	7,87°	9,21°	10,35°
6.	l-Camphancarbonsäure	B_{10}	1	0,8908	− 5,19°	− 5,95°	− 6,61°	− 7,87°	− 9,20°	− 10,33°
19.	d-Oxymethylencampher-d-camphancarbonsäureester	B_{10}	1	0,8932	9,15°	10,69°	12,01°	14,67°	17,70°	20,47°
22.	l-Oxymethylencampher-l-camphancarbonsäureester	B_{10}	1	0,8931	− 9,16°	− 10,71°	− 11,98°	− 14,69°	− 17,71°	− 20,47°
20.	d-Oxymethylencampher-l-camphancarbonsäureester	B_{10}	1	0,8931	3,04°	3,54°	4,16°	5,25°	6,57°	7,79°
23.	l-Oxymethylencampher-d-camphancarbonsäureester	B_{10}	1	0,8933	− 3,06°	− 3,56°	− 4,16°	− 5,24°	− 6,55°	− 7,78°
7.	d-Camphylcarbinol	S	0,5	1,0501	24,49°	29,36°	32,68°	40,93°	51,78°	59,84°
7 a.	d-Camphylcarbinol	B_{10}	1	0,8937	1,66°	2,01°	2,32°	3,02°	3,86°	4,66°
8.	l-Camphylcarbinol	S	0,5	1,0502	− 24,50°	− 29,38°	− 32,68°	− 40,95°	− 51,87°	− 59,84°
44.	Hydrierungsprodukt des d-Oxymethylencampher-d-bornylencarbonsäureesters Smp. 173°	B_5	1	0,8856	− 1,59°	− 1,94°	− 2,21°	− 2,80°	− 3,42°	− 4,16°
45.	Hydrierungsprodukt des d-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäureesters Smp. 163°	B_{10}	1	0,8930	− 2,81°	− 3,32°	− 3,78°	− 4,75°	− 5,76°	− 7,10°
46.	Hydrierungsprodukt des d-Oxymethylencampher-l-bornylencarbonsäureesters Smp. 141°	B_{10}	1	0,8921	− 2,49°	− 2,83°	− 3,14°	− 3,80°	− 4,40°	− 4,86°
28.	d-Camphylcarbinol-l-bornylencarbonsäureester	B_{10}	1	0,8935	− 5,77°	− 6,40°	− 7,39°	− 8,74°	− 10,01°	− 11,20°
47.	Hydrierungsprodukt des d-Camphylcarbinol-l-bornylencarbonsäureesters Smp. 173°	B_{10}	1	0,8924	− 3,21°	− 3,92°	− 4,46°	− 5,66°	− 6,90°	− 8,39°
48.	Hydrierungsprodukt des d-Camphylcarbinol-l-bornylencarbonsäureesters Smp. 163°	B_{10}	1	0,8929	− 2,81°	− 3,33°	− 3,78°	− 4,75°	− 5,78°	− 7,13°
49.	Hydrierungsprodukt des d-Oxymethylencampher-l-camphancarbonsäureesters Smp. 141°	B_{10}	1	0,8921	− 2,49°	− 2,84°	− 3,14°	− 3,80°	− 4,41°	− 4,89°
31.	d-Camphylcarbinol-l-camphancarbonsäureester	B_{10}	1	0,8922	− 2,46°	− 2,81°	− 3,13°	− 3,79°	− 4,39°	− 4,86°
34.	l-Camphylcarbinol-d-camphancarbonsäureester	B_{10}	1	0,8923	2,48°	2,82°	3,13°	3,80°	4,40°	4,87°

Konstanten der Rotationsdispersion.

	λo^2	λo^2 n. d. Endgl. f.	K	λa	P. R. D	$\frac{[\alpha] F}{[\alpha] C}$	[α] C ber.	[α] F ber.
. . . . .	0,083312	0,081632	21,672	600,15	173,03	2,26	62,38 °	141,59 °
. . . . .	0,08315	0,082062	21,713	599,53	172,88	2,26	62,47 °	141,78 °
. . . . .	0,063216	0,062418	42,0646	627,43	157,75	2,12	114,45 °	243,03 °
. . . . .	0,062546	0,061232	41,9137	628,38	157,17	2,11	114,05 °	239,42 °
äureester . . .	0,098917	0,095867	52,008	581,24	182,81	2,3846	156,74 °	378,55 °
ure	0,091092	0,085592	53,792	593,86	179,24	2,2902	– 158,75 °	– 370,45 °
ureester	–0,040992	–0,040553	18,367	796,72	—	1,7023	38,94 °	66,24 °
ureester	–0,042398	–0,041108	18,458	797,94	—	1,704	– 39,01 °	– 66,26 °
. . . . .	0,041211	0,040652	22,687	657,89	133,56	1,99	58,24 °	116,29 °
. . . . .	0,043832	0,040016	22,432	657,7	137,69	1,99	57,89 °	116,55 °
äureester . . .	0,082956	0,085486	35,236	600,84	173,26	2,29	102,32 °	229,78 °
ureester	0,0799053	0,07883	36,033	602,97	169,54	2,23	102,46 °	229,15 °
ureester	0,11509	0,11445	10,6825	566,21	192,09	2,56	33,84 °	88,13 °
ureester	0,11349	0,11027	10,787	562,95	202,87	2,54	34,00 °	87,84 °
. . . . .	0,10296	0,10128	15,324	574,9	184,5	2,44	46,75 °	114,90 °
. . . . .	0,14145	0,13168	5,3585	548,71	206,37	2,8067	18,52 °	52,49 °
. . . . .	0,10105	0,1039	15,432	574,74	182,69	2,44	46,81 °	114,36 °
mpher-d-bornylen-	0,11217	0,11599	11,631	559,09	187,25	2,6163	– 36,21 °	– 93,70 °
mpher-l-bornylen-	0,10539	0,1089	10,2263	564,18	183,16	2,5262	– 31,43 °	– 78,12 °
mpher-l-bornylen-	0,041535	0,035833	10,7838	668,88	136,42	1,952	– 27,71 °	– 55,37 °
ster	0,033914	0,02793	25,542	674,01	124,12	1,941	– 64,38 °	– 126,23 °
l-bornylencarbon-	0,11208	0,11582	11,658	559,39	187,27	2,6138	– 36,28 °	– 93,85 °
l-bornylencarbon-	0,10602	0,10982	10,212	563,11	183,36	2,5373	– 31,45 °	– 78,39 °
mpher-l-camphan-	0,042574	0,03464	10,7553	655,03	137,22	1,9642	– 27,71 °	– 55,52 °
ster	0,045017	0,036876	10,5932	662,66	140,59	1,9749	– 27,47 °	– 55,38 °
ster	0,044135	0,034465	10,662	665,04	139,71	1,9633	27,58 °	55,48 °

Experimenteller Teil.

Für die vorliegende Arbeit diente als Ausgangsmaterial rechts-, links- und racemischer Campher. Da optisch reiner links-Campher nirgends erhältlich war und nicht einmal von der Spezialfirma Schimmel & Co. in Leipzig bezogen werden konnte, mußte derselbe erst durch Oxydation des Linksborneols hergestellt werden.

Das reine Linksborneol wurde durch Verseifen des Öles aus der sibirischen Fichte (Abies sibirica) gewonnen. Den racemischen Campher erhielten wir von den Rheinischen Campherwerken in Düsseldorf.

Reindarstellung des Linksborneols.

Von der Firma Siegfried & Co. in Zofingen, die nach Angaben von Schimmel & Co. sibirisches Fichtennadelöl verseifte, wurde ein Rohprodukt bezogen, das einen Schmelzpunkt von nur 180° zeigte und eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = -26°$ aufwies, statt den richtigen Schmelzpunkt von 204° und die spezifische Drehung $[\alpha]_D$ von $-37{,}75°$. Dieses Rohprodukt enthielt also demnach noch Verunreinigungen, die vorerst durch Verestern mit Phtalsäureanhydrid entfernt werden mußten.

Das Siegfried'sche Produkt wurde mit der molekularen Menge des käuflichen Phtalsäureanhydrides innig vermischt und das Gemenge mit soviel trockenem Benzol versetzt, bis gerade ein Teig entstand. Nach 16 stündigem Erhitzen unter Rückfluß auf eine Temperatur von 120° bildete sich der saure Phtalsäureester des Linksborneols[1]). Nach dem Abkühlen wurde der zu einem Kuchen erstarrte Inhalt des Kolbens mit kalter konzentrierter Sodalösung längere Zeit behandelt, wobei sich der Ester

[1]) Haller: C. r. 108, S. 456.

in das leicht lösliche Natriumsalz verwandelte. Heiße Sodalösung darf nicht angewandt werden, da sonst sofort Verseifung eintritt. Die klare, gelb gefärbte, einen Überschuß von Soda enthaltende Lösung wurde dann mehrmals mit Äther extrahiert, um die Verunreinigungen und das etwa nicht in Reaktion getretene Phtalsäureanhydrid zu entfernen.

Aus der ätherischen Lösung blieb nach dem Verdunsten des Äthers eine halbfeste, harzige Masse zurück, allem Anschein nach noch unverseiftes Fichtennadelöl, das wir nicht näher untersuchten.

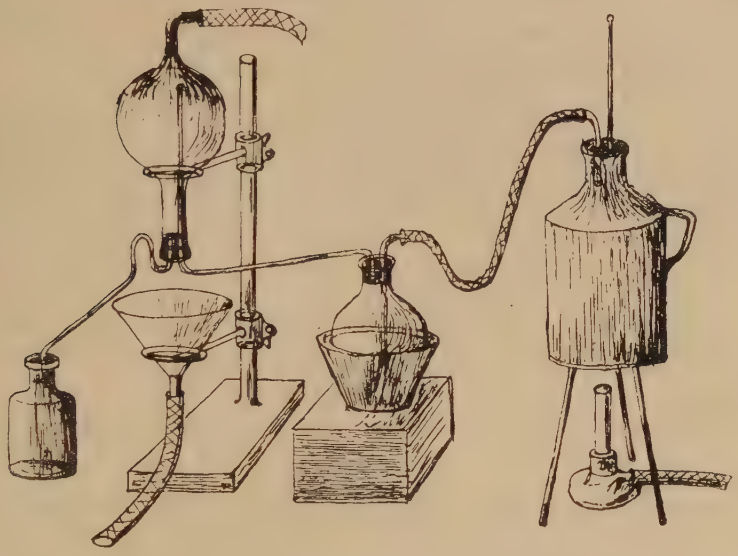
Aus der mit Äther extrahierten, filtrierten Lösung wurde der Borneolester mit Salzsäure als weißer, kristalliner Niederschlag ausgefällt, auf der Nutsche abfiltriert und getrocknet. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthylalkohol zeigte der so gewonnene Phtalsäureester[1]) den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt von 164,5°. Die Polarisation in Äthylalkohol, einer Lösung von 1,54 g Substanz in 15 cm^3 Alkohol, ergab die spez. Drehung $[\alpha]_D$ von $-58{,}34°$, was mit früheren Angaben genau übereinstimmte.

Zur Isolierung des Linksborneols verseiften wir den Ester mit heißer Natronlauge unter gleichzeitiger Sublimation mit Wasserdampf im Sublimationsapparat. Das so gereinigte Linksborneol hatte schon nach einmaligem Umkristallisieren aus heißem Äthylalkohol den richtigen Schmelzpunkt von 204° und die spezifische Drehung von $-37{,}68°$ für $[\alpha]_D^{20}$.

Bei dieser Gelegenheit sei noch auf den Sublimationsapparat hingewiesen, der bei der Reinigung des Linksborneols und namentlich bei der Reindarstellung des Linkscamphers außerordentlich gute Dienste geleistet hat. Die Apparatur besteht aus einem Zweiliter-Kolben, in den die zu sublimierende Substanz gebracht wird und der mit einem Dampfzuleitungsrohr verbunden ist. Die sublimierende Substanz gelangt nun mit dem Wasserdampf durch ein langes Glasrohr in einen umgekehrt aufgehängten Rundkolben von ca. 3 Liter Inhalt, der von oben her äußerlich durch einen starken Wasserstrahl gekühlt wird. Borneol und Campher können sich so als schöne weiße Kristalle an der kalten Oberfläche absetzen. Unter dem Kolben ist ein großer Trichter angebracht, der das abfließende Wasser sammelt und ableitet. Der sich im Kolben kondensierende Wasser-

[1]) Beilstein, Handbuch der organischen Chemie Bd. IX, 801.

dampf gelangt durch ein gebogenes Ableitungsrohr in eine große Flasche oder Stutzen, in dem etwa mitgerissene Borneol- oder Campherreste aufgefangen werden. Zu- und Ableitungsrohre dürfen nur aus Glas bestehen, da sich Gummischläuche sofort verstopfen und die Sublimation unterbinden.



Die Wasserdampfdestillation mit einem Liebig'schen Kühler führte nie zum Ziel, da sich das Kühlrohr sofort verstopfte und das Borneol oder Campher selbst nach Abstellen des Wassers nicht mehr aus dem Kühler entfernt werden konnten.

Reindarstellung des Linkscamphers.

l-Borneol wurde in einem Rundkolben, der mit Flügelrührer und Rückflußkühler versehen war, in Äther gelöst und ein großer Überschuß von Natriumnitrit zugegeben. Unter heftigem Rühren, wobei das Nitrit in Suspension gehalten wurde, setzten wir durch einen Tropftrichter tropfenweise verdünnte Schwefelsäure zu. Die sich bildende salpetrige Säure in statu nascendi oxydierte das Borneol zu Campher [1]). Um die heftige Reaktion zu dämmen und um das infolge der Wärmeentwicklung allzustarke Verdunsten des Äthers zu verhindern, mußte von außen

[1]) Böhringer & Söhne, Patent No. 182300; Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation Bd. VIII, 1335.

her durch ein Eis-Kochsalzgemisch gekühlt werden. Wir oxydierten jeweils 300 g Borneol und benötigten dazu die Zeit von acht Stunden. Nach beendeter Reaktion wurde die Apparatur samt Inhalt bis zum folgenden Tage stehen gelassen, die ätherische Lösung alsdann von der entstandenen wässerigen Schicht abgetrennt, mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert. Es blieb ein schwach gelb gefärbter Rohcampher zurück.

Um etwa noch unverändertes Borneol vom gebildeten Campher zu entfernen, wurde wieder mit Phtalsäureanhydrid verestert[1]). Da der Borneolphtalsäureester selbst nicht flüchtig ist, gelang es ohne jegliche Schwierigkeit, den gereinigten Linkscampher im Sublimationsapparat vom Phtalsäureester zu trennen.

Das Trocknen des Linkscamphers bereitete am Anfang große Schwierigkeiten, da selbst nach tagelangem Stehen im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure das Wasser nie vollkommen entfernt werden konnte. Zum Trocknen wurde daher der Campher in absolutem Äther gelöst, zur Lösung reichlich geglühtes Magnesiumsulfat zugegeben und längere Zeit auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Das Magnesiumsulfat wurde dann rasch abfiltriert, der Äther abdestilliert und der trockene Campher blieb zurück.

Nach zweimaligem Umkristallisieren des Linkscamphers aus heißem Äthylalkohol, wobei bis zur beginnenden Kristallisation vorsichtig Wasser zugegeben wurde, war der in der Literatur angegebene Schmelzpunkt von 177° erreicht. Die Polarisation in Benzol ergab eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = -42{,}25°$ [2]).

Nach diesem Verfahren erhielten wir aus 1 kg Rohborneol 600 g reinen Linkscampher.

Der inaktive Campher der Rheinischen Campherwerke konnte erst nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Äthylalkohol auf den richtigen Schmelzpunkt von 178° gebracht werden.

---

[1]) Haller: C. r. 112 (1891), 145.

[2]) J. Bredt: J. pr. Ch. 106, 341.

Darstellung der drei Oxymethylencampher.

Die drei Verbindungen werden auf die gleiche Weise dargestellt und zwar nach dem von Rupe, Seiberth und Kußmaul[1]) abgeänderten Verfahren von Bishop, Claisen und Sinclair[2]).

Aus der wässerigen Lösung des Natriumsalzes wurde der Oxymethylencampher mit Phosphorsäure ausgefällt, das Rohprodukt zur Reinigung einer Wasserdampfdestillation unterworfen, abfiltriert, 48 Stunden im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und schließlich im Säbelkolben im Vakuum destilliert. Unter Luftabschluß war der Oxymethylencampher unbegrenzt lange haltbar[3]).

Es ist zu bemerken, daß der inaktive Campher im Vergleich zu den beiden anderen Camphern schlechter reagiert und daher die Ausbeute an racemischem Oxymethylencampher nur 40 bis 50% beträgt, statt einer Ausbeute von 50 bis 60% beim Links- und Rechtscampher.

Darstellung der drei Camphocarbonsäuren.

Diese drei Säuren stellten wir nach der von Rupe und Brin abgeänderten Brühl'schen Methode[4]) mittels Natriumamid dar. Wir erhielten eine Ausbeute von 90%, statt der angegebenen von 80%, da das Rühren und Einleiten von CO_2 eben so lange fortgesetzt wurde, bis sich der Inhalt des Kolbens in eine weiße, staubförmige Masse verwandelt hatte und nicht mehr feucht war. Das Umkristallisieren aus Benzol erwies sich als vollkommen unnötig, indem sich schon bei der ersten Fällung der neutralen, von den harzigen Rückständen abfiltrierten, wässerigen Lösung des Natriumsalzes ein reines Produkt vom Schmelzpunkt 124° abschied. Auch hier lieferte der inaktive Campher infolge der unvollkommenen Reaktion eine schlechte Ausbeute[5]).

---

[1]) Helv. III, 54.

[2]) A. 281, 314.

[3]) l- und dl-Oxymethylencampher wurden erstmals von Pope und Read, Soc. 103, 445 und 446, hergestellt.

[4]) Helv. VII, 546.

[5]) l- und dl-Camphocarbonsäuren wurden erstmals von Furness und Pope, Soc. 105, 2024, dargestellt.

Darstellung der drei Borneolcarbonsäuren.

Zur Herstellung dieser Säuren diente die Vorschrift von Bredt[1]).

Darstellung der drei Bornylencarbonsäuren[2]).

Zur Herstellung der Bornylencarbonsäuren gelangte die Vorschrift von Rupe und Brin[3]) mit der Abänderung zur Anwendung, daß die überschüssige Menge Essigsäureanhydrid samt dem gebildeten Eisessig vollständig abdestilliert wurde, was bei einer Temperatur von 141° vor sich ging. Statt das Anhydrid der Bornylencarbonsäure nach Brin zu destillieren, wurde es im Rohzustande mit der 1½fachen Menge 10%igen methylalkoholischem Kali 30 Minuten lang auf dem Wasserbade zu Bornylencarbonsäure verseift. Dabei bildete sich in alkalischer Lösung jedesmal ein Öl, das nach dem Abdestillieren des Methylalkohols mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Nach längerer, ausgedehnter Untersuchung wurde dieses Öl als der Methylester der Bornylencarbonsäure identifiziert. Die Ausbeute der Bornylencarbonsäure ging infolge der Bildung des Methylesters um ca. 40% zurück.

Derselbe Ester entstand auch beim Verseifen des destillierten Bornylencarbonsäureanhydrides.

Bredt erwähnt in seinen Abhandlungen[4]) nichts über die Bildung dieses Esters; er beschreibt nur[5]), daß das Umkristallisieren des Anhydrides der Bornylencarbonsäure aus Äthylalkohol mit Verlusten verbunden sei, da sich 25% des Anhydrides in den „Äthyläther" verwandle.

Nach 2½ stündigem Kochen mit konzentrierter Sodalösung unter Rückfluß gelang es, den Methylester zu verseifen.

Um nun die Bildung des Methylesters zu verhindern und die Ausbeute bei der Darstellung der Borylencarbonsäure zu verbessern, wurde die Verseifung wie folgt vorgenommen: Das

---

[1]) A. 366, 1 (1909).

[2]) l-Bornylencarbonsäure wurde erstmals hergestellt von Furness und Perkin, Soc. 105, 2024.

[3]) Helv. VII, 548.

[4]) A. 366, 33.

[5]) J. pr. Ch. 84, 778.

vom überschüssigen Essigsäureanhydrid und dem gebildeten Eisessig getrennte Bornylencarbonsäureanhydrid wurde vorsichtig mit der berechneten Menge 10%igem methylalkoholischem Kali versetzt, dazu ein Überschuß an konzentrierter Sodalösung gegeben und zwei Stunden lang auf dem Wasserbad verseift. Der Methylalkohol wurde hierauf abdestilliert und aus der wässerigen Lösung des Alkalisalzes die Bornylencarbonsäure unter Kühlung mit Salzsäure ausgefällt. Zur Reinigung wurde die frisch ausgefällte Säure nochmals ausgeäthert, die ätherische Lösung mit geglühtem Magnesiumsulfat getrocknet, der Äther verdunstet und die Säure in einem Säbelkolben der Vakuumdestillation unterworfen. Die Linksbornylencarbonsäure ergab bei der Polarisation in Benzol die spezifische Drehung = $-147{,}83^0$, obwohl Furness und Perkin in ihrer Abhandlung[1]) für die Drehung der Linksbornylencarbonsäure in Benzol eine Drehung von nur -144^0 angeben.

Darstellung des Methylesters der Bornylencarbonsäure.

Zur Kontrolle stellten wir den Methylester aus Bornylencarbonsäurechlorid her, das in der üblichen Weise aus Bornylencarbonsäure und Thionylchlorid[2]) erhalten wird und Erhitzen des gereinigten Säurechlorides mit Methylalkohol unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Nach 3 bis 4 Stunden war die Reaktion beendigt. Der Kolbeninhalt wurde in Wasser gegossen; zur Entfernung der gebildeten Salzsäure und der überschüssigen Bornylencarbonsäure wurde mit Sodalösung durchgeschüttelt, das Öl abgetrennt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit geglühtem Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels ging der Ester unter 11 mm Druck bei 106^0 als farbloses Öl von starkem, campherähnlichem Geruch über.

1. Methylester der d-Bornylencarbonsäure:

0,1700 g Substanz gaben 0,4626 g CO_2 und 0,1431 g H_2O

$C_{12}H_{18}O_2$: ber. 74,17% C 9,35% H
gef. 74,21% C 9,42% H

---

[1]) Soc. 105, 2024.

[2]) Rupe und Brin, Helv. VII, 549.

2. Methylester der l-Bornylencarbonsäure:

0,1580 g Substanz gaben 0,4292 g CO_2 und 0,1318 g H_2O

$C_{12}H_{18}O_2$: ber. 74,17% C 9,35% H

gef. 74,09% C 9,33% H

Darstellung der drei o-Camphancarbonsäuren[1])

(auch Camphancarbonsäuren 3 oder Hydrobornylencarbonsäuren genannt).

Diese Säuren stellten wir nicht nach der üblichen Methode durch elektrolytische Reduktion der Bornylencarbonsäure[2]) dar, sondern es wurde vom Natriumsalz der Bornylencarbonsäure ausgegangen, welches bei Gegenwart von Nickelkatalysator hydriert wurde.

Die frisch destillierte Bornylencarbonsäure wurde gerade bis zur neutralen Reaktion in Natronlauge (mit Phenolphtalein als Indikator) gelöst und mit Nickelkatalysator in der üblichen Weise hydriert.

Nach der Aufnahme der nötigen Menge Wasserstoff wurde vom Nickelkatalysator abgenutscht und mit Wasser tüchtig ausgewaschen. Das Filtrat wurde sodaalkalisch gemacht und zur Entfernung von unverändert gebliebenen Säureresten tropfenweise unter Umschütteln mit Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Hierauf wurde Alkohol zugegeben und auf dem Wasserbad erwärmt, bis das überschüssige Permanganat unter Abscheidung von Braunstein entfernt war. Aus dem klaren Filtrat wurde dann unter Kühlung Camphancarbonsäure mit Salzsäure als weißes, kristallines Pulver ausgefällt. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Äthylalkohol und Wasser zeigten d- und l-Camphancarbonsäure den Smp. von 91°; dl-Camphancarbonsäure den Smp. von 110°.

Eine Übersicht über den Gang der Hydrierung geben die folgenden 3 Tabellen. Es wurden jeweils 15 g Säure mit 30 g Katalysator hydriert.

---

[1]) Methoden zur Herstellung der o-Camphancarbonsäure: Bredt und Hilbing: J. pr. 84, 785; Bredt: A. 366, 60; Bredt und Perkin: Soc. 103, 2129; J. pr. 84, 232.

[2]) Rupe und Brin: Helv. VII, 548.

1. d-Bornylencarbonsäure:

Zeit in Minuten:	5	10	45	75	100	180	240
H_2 in cm^3	280	330	680	980	1180	1660	1890

berechnet: 1782 cm^3

2. l-Bornylencarbonsäure:

Zeit in Minuten:	5	10	45	75	100	180	240
H_2 in cm^3	275	345	625	805	955	1435	1795

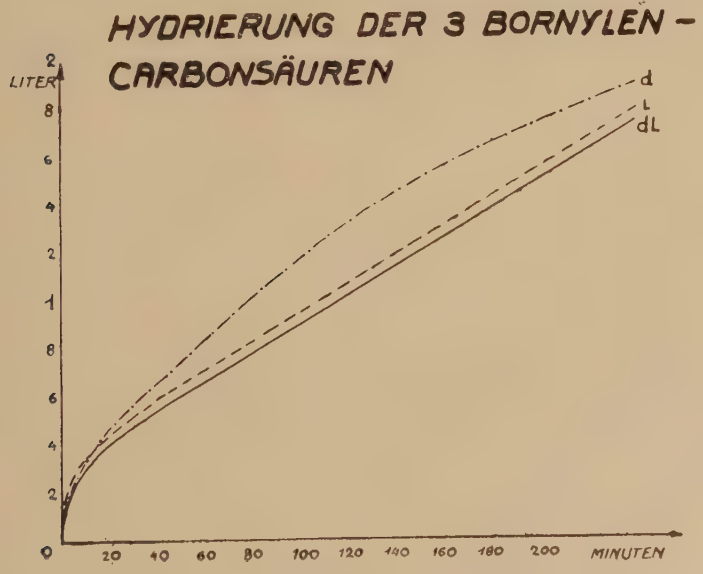
berechnet: 1782 cm^3

3. dl-Bornylencarbonsäure:

Zeit in Minuten:	5	10	45	75	100	180	240	260
H_2 in cm^3	265	305	585	765	915	1395	1755	1835

berechnet: 1782 cm^3.

Hieraus ergeben sich drei Kurven, die den Hydrierungsverlauf graphisch veranschaulichen.



Darstellung der 9 möglichen Oxymethylencampher-ester der Bornylencarbonsäure[1]).

Bei der Darstellung der nachfolgend beschriebenen Ester gingen wir von einer Suspension von Natriumoxymethylencampher in absolutem Benzol als indifferentes Lösungsmittel und vom Säurechlorid aus, da die Methode von van Walraven[2]), „Kondensation des Säurechlorides mit Natriumoxymethylencampher in alkoholischer Lösung" nie zum Ziele führte, indem sich jedesmal nur der Äthyläther des Oxymethylencamphers bildete.

a) Darstellung des Bornylencarbonsäurechlorides:

Dieses Säurechlorid wurde nach Angaben von Rupe und Brin[3]) mit Thionylchlorid dargestellt[4]).

b) Darstellung des Natriumoxymethylencamphers:

Zu einer 10%igen Lösung von Natriummethylat in Methylalkohol gab man eine ätherische Lösung von frisch destilliertem Oxymethylencampher, worauf das Natriumsalz des Oxymethylencamphers als voluminöser, kanariengelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde dann auf der Nutsche abgesaugt, auf Ton gestrichen und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Dabei verwandelte sich der voluminöse Niederschlag in eine harte, klumpige Masse, die in einer Reibschale ganz fein pulverisiert wurde, um das Natriumsalz in möglichst feiner Form auf das Säurechlorid einwirken lassen zu können.

Wir benutzten zur Veresterung im allgemeinen die folgende Arbeitsmethode: Man suspendiert 15 g Natriumoxymethylencampher in der drei- bis vierfachen Menge trockenen Benzols und gibt unter beständigem Umschütteln und zeitweiser Kühlung in Eis aus einem Tropftrichter allmählich 14,6 g Bornylencarbon-

---

[1]) Von einer Veresterung des Oxymethylencamphers mit Camphocarbonsäure wurde abgesehen, da das Chlorid dieser Säure nicht faßbar ist. Ebenso verzichteten wir auf eine Veresterung des Oxymethylencamphers mit Borneolcarbonsäure, da wegen der schwer zu trennenden Isomeren Komplikationen entstanden wären.

[2]) Rupe und Walraven, Helv. XIII, 361.

[3]) Helv. VII, 549.

[4]) Bei der Darstellung des Säurechlorides war zu beachten, daß das nicht in Reaktion getretene überschüssige Thionylchlorid bei gewöhnlichem Druck abdestilliert wurde, da andernfalls das Thionylchlorid die Vakuumschläuche sofort zerstörte.

säurechlorid hinzu[1]). Man läßt das Reaktionsgemisch mit einem Calciumchloridrohr verschlossen über Nacht stehen und erhitzt tags darauf während 1—3 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten wird die goldgelbe Lösung vom gebildeten Kochsalz und etwa noch unverändert gebliebenem Natriumoxymethylencampher abfiltriert und der Rückstand mit Äther tüchtig ausgewaschen. Das Äther-Benzolgemisch wird auf dem Wasserbad verjagt und als Endprodukt bleibt eine gelbe, honigartige, dicke Flüssigkeit zurück, die sich dann nach 5 bis 8 Tagen in eine weißgelbe Kristallmasse verwandelt. Diese Masse stellt das Rohprodukt dar. Sie wird auf Ton gestrichen und im Vakuumofen längere Zeit bei einer Temperatur von 80° getrocknet, bis sich alles in ein Kristallpulver verwandelt. Das Kristallpulver wurde so lange aus Methylalkohol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt der Ester konstant war. Es benötigte dies ein fünf- bis zehnmaliges Umkristallisieren.

Die Ester dieser Reihe liefern bei der Kristallisation kleine, farblose Prismen oder Tafeln, die bei längerem Stehen an der Luft eine rötliche Farbe annehmen, sich schließlich zersetzen und sich dabei in eine dicke, braune Flüssigkeit verwandeln. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Destillieren im Vakuum tritt auch augenblicklich Zersetzung ein. Diese Körper mußten daher alle unter Luftabschluß aufbewahrt werden. Sie sind alle in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Aceton, Äther, Äthylalkohol, Benzin, Benzol, Chloroform, Eisessig, Essigester leicht löslich, ziemlich schwer dagegen in Methylalkohol.

Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte:

1. d-Oxymethylencampher + d-Bornylencarbonsäure	Smp. 125°
2. d-Oxymethylencampher + l-Bornylencarbonsäure	Smp. 134°
3. d-Oxymethylencampher + dl-Bornylencarbonsäure	Smp. 132°
4. l-Oxymethylencampher + l-Bornylencarbonsäure	Smp. 125°
5. l-Oxymethylencampher + d-Bornylencarbonsäure	Smp. 134°
6. l-Oxymethylencampher + dl-Bornylencarbonsäure	Smp. 132°
7. dl-Oxymethylencampher + d-Bornylencarbonsäure	Smp. 128°
8. dl-Oxymethylencampher + l-Bornylencarbonsäure	Smp. 128°
9. dl-Oxymethylencampher + dl-Bornylencarbonsäure	Smp. 135°

[1]) In manchen Fällen, wenn nicht allzu stark gekühlt wurde, trat eine so außerordentlich starke exotherme Reaktion ein, daß das Benzol ins Sieden kam.

Analysen:

1. d-Oxymethylencampher + d-Bornylencarbonsäure:

0,1799 g Substanz gaben 0,5082 g CO_2 und 0,1400 g H_2O
$C_{22}H_{30}O_3$: ber. 77,14 % C 8,84 % H
gef. 77,03 % C 8,71 % H

2. d-Oxymethylencampher + l-Bornylencarbonsäure:

6,823 mg Substanz gaben 19,32 mg CO_2 und 5,5 mg H_2O
$C_{22}H_{30}O_3$: ber. 77,14 % C 8,84 % H
gef. 77,23 % C 9,02 % H

3. d-Oxymethylencampher + dl-Bornylencarbonsäure:

0,2237 g Substanz gaben 0,6322 g CO_2 und 0,3571 g H_2O
$C_{22}H_{30}O_3$: ber. 77,14 % C 8,84 % H
gef. 77,32 % C 8,68 % H

4. l-Oxymethylencampher + l-Bornylencarbonsäure:

5,349 mg Substanz gaben 15,165 mg CO_2 und 4,15 mg H_2O
$C_{22}H_{30}O_3$: ber. 77,14 % C 8,84 % H
gef. 77,32 % C 8,68 % H

5. l-Oxymethylencampher + d-Bornylencarbonsäure:

3,164 mg Substanz gaben 8,94 mg CO_2 und 2,52 mg H_2O
$C_{22}H_{30}O_3$: ber. 77,14 % C 8,84 % H
gef. 77,06 % C 8,91 % H

6. l-Oxymethylencampher + dl-Bornylencarbonsäure:

4,558 mg Substanz gaben 12,92 mg CO_2 und 3,67 mg H_2O
$C_{22}H_{30}O_3$: ber. 77,14 % C 8,84 % H
gef. 77,31 % C 9,01 % H

7. dl-Oxymethylencampher + d-Bornylencarbonsäure:

0,2045 g Substanz gaben 0,5795 g CO_2 und 0,1643 g H_2O
$C_{22}H_{30}O_3$: ber. 77,14 % C 8,84 % H
gef. 77,28 % C 8,99 % H

8. dl-Oxymethylencampher + l-Bornylencarbonsäure:

0,1645 g Substanz gaben 0,4659 g CO_2 und 0,1308 g H_2O
$C_{22}H_{30}O_3$: ber. 77,14 % C 8,84 % H
gef. 77,24 % C 8,90 % H

9. dl-Oxymethylencampher + dl-Bornylencarbonsäure:

0,1865 g Substanz gaben 0,5276 g CO_2 und 0,1457 g H_2O

$C_{22}H_{30}O_3$: ber. 77,14% C 8,84% H

gef. 77,17% C 8,74% H

Oxymethylencampherester der o-Camphancarbonsäuren.

Die 9 in dieser Reihe wieder möglichen Ester wurden in derselben Weise dargestellt wie die Oxymethylencampherester der Bornylencarbonsäuren, indem zu einer Suspension von Natriumoxymethylencampher in absolutem Benzol das Säurechlorid unter Kühlung des Reaktionsgemisches tropfenweise zugegeben wurde. Das Camphancarbonsäurechlorid wurde ebenfalls, wie schon oben erwähnt, mit Thionylchlorid dargestellt[1]). Es ist hier zu bemerken, daß das Camphancarbonsäurechlorid im Gegensatz zum Bornylencarbonsäurechlorid unbeständig ist; es zersetzt sich nach längerem Stehen an der Luft und ist nicht einmal unter Luftabschluß unzersetzt haltbar. Das frisch dargestellte, destillierte Chlorid mußte daher sofort weiter verarbeitet werden.

Die Reaktion des Natriumoxymethylencamphers mit dem Camphancarbonsäurechlorid geht im Vergleich zum Bornylencarbonsäurechlorid bedeutend langsamer vor sich und ist am anderen Tage erst nach 5 bis 6stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade beendigt. Es entsteht nach denselben Arbeitsbedingungen ein dickes, gelbes Öl, das nach einigen Tagen bei Eiskühlung zu einer Kristallmasse erstarrt. Zum Reinigen kristallisiert man das Rohprodukt aus heißem Äthylalkohol um, indem man bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und dann stehen läßt. Auch hier erhält man erst nach mehrfachem Umkristallisieren einen konstanten Schmelzpunkt.

Die Camphancarbonsäureester des Oxymethylencamphers bilden kleine, matte Blättchen. Diese Verbindungen sind noch unbeständiger als die Bornylencarbonsäureester und zersetzen sich sogar beim Aufbewahren unter Luftabschluß nach einiger Zeit zu einer dicken, braunen Flüssigkeit. In den gebräuchlichsten Lösungsmitteln sind diese Ester leicht löslich.

---

[1]) Helv. VII, 550.

Die nachfolgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte:

1.	d-Oxymethylencampher + d-Camphancarbonsäure	Smp. 168°
2.	d-Oxymethylencampher + l-Camphancarbonsäure	Smp. 151°
3.	d-Oxymethylencampher + dl-Camphancarbonsäure	Smp. 165°
4.	l-Oxymethylencampher + l-Camphancarbonsäure	Smp. 168°
5.	l-Oxymethylencampher + d-Camphancarbonsäure	Smp. 178°
6.	l-Oxymethylencampher + dl-Camphancarbonsäure	Smp. 165°
7.	dl-Oxymethylencampher + d-Camphancarbonsäure	Smp. 178°
8.	dl-Oxymethylencampher + l-Camphancarbonsäure	Smp. 151°
9.	dl-Oxymethylencampher + dl-Camphancarbonsäure	Smp. 180°

Analysen:

1. d-Oxymethencampher + d-Camphancarbonsäure:

0,2078 g Substanz gaben 0,5852 g CO_2 und 0,1697 g H_2O

$C_{22}H_{32}O_3$: ber. 76,69% C 9,37% H
gef. 76,81% C 9,14% H

2. d-Oxymethylencampher + l-Camphancarbonsäure:

0,1836 g Substanz gaben 0,5170 g CO_2 und 0,1547 g H_2O

$C_{22}H_{32}O_3$: ber. 76,69% C 9,37% H
gef. 76,80% C 9,43% H

3. d-Oxymethylencampher + dl-Camphancarbonsäure:

3,263 mg Substanz gaben 9,17 mg CO_2 und 2,75 mg H_2O

$C_{22}H_{32}O_3$: ber. 76,69% C 9,37% H
gef. 76,64% C 9,43% H

4. l-Oxymethylencampher + l-Camphancarbonsäure:

0,1702 g Substanz gaben 0,4801 g CO_2 und 0,1436 g H_2O

$C_{22}H_{32}O_3$: ber. 76,69% C 9,37% H
gef. 76,93% C 9,44% H

5. l-Oxymethylencampher + d-Camphancarbonsäure:

0,1972 g Substanz gaben 0,5528 g CO_2 und 0,1631 g H_2O

$C_{22}H_{32}O_3$: ber. 76,69% C 9,37% H
gef. 76,46% C 9,26% H

6. l-Oxymethylencampher + dl-Camphancarbonsäure:

0,1847 g Substanz gaben 0,5203 g CO_2 und 0,1568 g H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$: ber. 76,69 % C 9,37 % H
gef. 76,83 % C 9,50 % H

7. dl-Oxymethylencampher + d-Camphancarbonsäure:

5,096 mg Substanz gaben 14,29 mg CO_2 und 4,245 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$: ber. 76,69 % C 9,37 % H
gef. 76,48 % C 9,32 % H

8. dl-Oxymethylencampher + l-Camphancarbonsäure:

5,405 mg Substanz gaben 15,18 mg CO_2 und 4,51 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$: ber. 76,69 % C 9,37 % H
gef. 76,59 % C 9,34 % H

9. dl-Oxymethylencampher + dl-Camphancarbonsäure:

4,515 mg Substanz gaben 12,71 mg CO_2 und 3,83 mg H_2O
$C_{22}H_{32}O_3$: ber. 76,69 % C 9,37 % H
gef. 76,74 % C 9,48 % H

Ester des Camphylcarbinols.

Rechts- und Linkscamphylcarbinol wurden nach der Vorschrift von Rupe, Ackermann und Takagi[1]) hergestellt. Linkscamphylcarbinol zeigte den gleichen Siedepunkt wie die optische Antipode und wies eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -62{,}24^0$ auf. Die spezifische Drehung der d-Form betrug $[\alpha]_D^{20} = +62{,}22^0$.

Zu den Estern des Camphylcarbinols gelangten wir auf folgende Weise: Die berechnete Menge Camphylcarbinol, gereinigt über die Chlorcalciumverbindung und frisch destilliert, wurde in der 1 1/2 fachen Menge Pyridin[2]) gelöst und unter beständigem Umschütteln und zeitweisem Kühlen am Wasserhahn vorsichtig mit dem nötigen Säurechlorid versetzt. Der ganze Kolbeninhalt erstarrte dabei zu einer weißen, breiigen Masse. Das Reaktionsgemisch wurde mit einem Calciumchloridrohr verschlossen, eine zeitlang stehen gelassen und dann während 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Produkt mit Wasser versetzt, zur Entfernung des

[1]) Helv. I, 452.
[2]) Kahlbaumpräparat.

Pyridins Salzsäure zugegeben und ausgeäthert. Zur vollständigen Entfernung des Pyridins und der Säure wurde die Ätherlösung abwechslungsweise mit verdünnter Salzsäure und Sodalösung durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit geglühtem Magnesiumsulfat und dem Abdestillieren des Äthers blieb ein hellgelbes Öl zurück, das sich bei Eiskühlung nach 4 bis 5 Tagen in einen Kristallbrei verwandelte. Zum Umkristallisieren lösten wir in heißem Äthylalkohol und gaben bis zur beginnenden Trübung vorsichtig Wasser hinzu. Die Kristallisation dieser Ester bereitete besondere Schwierigkeiten, da auf Zusatz von Wasser leicht Abscheidung in Form öliger Tropfen eintrat. Dies konnte verhindert werden, wenn man das Öl kalt in Alkohol löste. Auf Zusatz von Wasser schied sich dann der Ester in kristallinischer Form ab.

Nach dieser allgemeinen Arbeitsmethode stellten wir drei Ester des Camphylcarbinols mit Bornylencarbonsäure und sechs Ester mit Camphancarbonsäure her [1]).

Die Camphylcarbinolester der Bornylencarbonsäure wiesen folgende Schmelzpunkte auf:

1. d-Camphylcarbinol + d-Bornylencarbonsäure . . Smp. 107°
2. d-Camphylcarbinol + l-Bornylencarbonsäure . . Smp. 110°
3. d-Camphylcarbinol + dl-Bornylencarbonsäure . . Smp. 114°

Analysen:

1. d-Camphylcarbinol + d-Bornylencarbonsäure:

5,063 mg Substanz gaben 14,22 mg CO_2 und 4,22 mg H_2O

$C_{22}H_{32}O_3$: ber. 76,69% C 9,37% H
gef. 76,60% C 9,48% H

2. d-Camphylcarbinol + l-Bornylencarbonsäure:

0,1674 g Substanz gaben 0,4711 g CO_2 und 0,1421 g H_2O

$C_{22}H_{32}O_3$: ber. 76,69% C 9,37% H
gef. 76,75% C 9,50% H

3. d-Camphylcarbinol + dl-Bornylencarbonsäure:

6,24 mg Substanz gaben 17,57 mg CO_2 und 5,31 mg H_2O

$C_{22}H_{32}O_3$: ber. 76,69% C 9,37% H
gef. 76,79% C 9,52% H

[1]) Ester des d-Camphylcarbinols sind schon von Rupe und Schärer dargestellt worden: Helv. VIII, 853.

Bei den Camphylcarbinolestern der Camphancarbonsäuren erhielten wir folgende Schmelzpunkte:

1. d-Camphylcarbinol + d-Camphancarbonsäure . Smp. 146°
2. d-Camphylcarbinol + l-Camphancarbonsäure . . Smp. 141°
3. d-Camphylcarbinol + dl-Camphancarbonsäure . Smp. 159°

---

4. l-Camphylcarbinol + l-Camphancarbonsäure . . Smp. 146°
5. l-Camphylcarbinol + d-Camphancarbonsäure . . Smp. 174,5°
6. l-Camphylcarbinol + dl-Camphancarbonsäure . Smp. 159°

Analysen:

1. d-Camphylcarbinol + d-Camphancarbonsäure:

4,191 mg Substanz gaben 11,70 mg CO_2 und 3,76 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,14% C 10,04% H

2. d-Camphylcarbinol + l-Camphancarbonsäure:

3,136 mg Substanz gaben 8,75 mg CO_2 und 2,83 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,11% C 10,10% H

3. d-Camphylcarbinol + dl-Camphancarbonsäure:

0,1546 g Substanz gaben 0,4325 g CO_2 und 0,1379 g H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,30% C 9,98% H

4. l-Camphylcarbinol + l-Camphancarbonsäure:

0,1875 g Substanz gaben 0,5248 g CO_2 und 0,1690 g H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,33% C 10,09% H

5. l-Camphylcarbinol + d-Camphancarbonsäure:

6,21 mg Substanz gaben 17,39 mg CO_2 und 5,58 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_4$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,36% C 10,06% H

6. l-Camphylcarbinol + dl-Camphancarbonsäure:

5,34 mg Substanz gaben 14,92 mg CO_2 und 4,69 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,20% C 9,83% H

Die Ester des Camphylcarbinols sowohl mit Bornylencarbonsäure als auch mit Camphancarbonsäure zeichnen sich durch große Beständigkeit aus.

Hydrierungen.[1])

1. Hydrierung des d-Oxymethylencampheresters der d-Bornylencarbonsäure.

Wir lösten zur Hydrierung den Ester in verdünntem Alkohol in einer gewöhnlichen Flüssigkeitsflasche mit Reitmeyeraufsatz und gaben Nickelkatalysator hinzu. Die Wasserstoffaufnahme verlief wegen der zwei Doppelbindungen ziemlich rasch und gleichmäßig. Von Zeit zu Zeit wurden die verbrauchten Kubikzentimeter Wasserstoff notiert und zur graphischen Darstellung von Hydrierungskurven verwendet. Nach beendeter Reaktion wurde dann der Katalysator abfiltriert und nochmals mit Alkohol aufgekocht, um noch festgehaltene Substanz herauszubekommen und zum Filtrat gegeben. Das grüngefärbte Filtrat wurde auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, wobei ein grüngefärbtes Öl hinterblieb. Tagelanges Stehenlassen dieses Öles führte wegen des kolloid gelösten Nickels zu keiner Kristallisation. Daher wurde folgendermaßen verfahren:

Das grüne ölige Produkt wurde in Äther gelöst; zur Entfernung des Nickels wurde die Lösung vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und hierauf mit Soda bis zur neutralen Reaktion versetzt. Nach dem Abtrennen, Auswaschen und Trocknen mit geglühtem Mangnesiumsulfat wurde der Äther abgedampft, wobei ein hellgelbes Öl zurückblieb, das im Vakuumexsikkator allmählich erstarrte. Das Rohprodukt wurde hierauf

[1]) Die Hydrierungen der Rechtsformen verliefen, soweit wir es verfolgen konnten, immer etwas rascher als die der Linksformen, indem wir steilere Kurven erhielten, obwohl quantitativ die gleichen Mengen H_2 aufgenommen wurden.

in Alkohol gelöst und einer fraktionierten Kristallisation unterworfen.

Da bei der Hydrierung zwei neue asymmetrische Kohlenstoffatome entstehen, bildeten sich, wie vorauszusehen war, vier isomere Hydrierungsprodukte, welche isoliert werden konnten. Diese neuen Verbindungen sind in Alkohol alle ziemlich leicht löslich, so daß die Kristallisation mit großen Schwierigkeiten verbunden war. Auch erforderte es einen sehr großen Materialaufwand, um die einzelnen Fraktionen abzuscheiden. So konnten aus 60 g Ester, die hydriert wurden, von jeder isomeren Verbindung nur 1 g in reiner Form erhalten werden.

Zuerst kristallisierte die Verbindung vom Smp. 179,5° aus, dann die vom Smp. 169° und 163° und aus der Mutterlauge konnte die niedrigst schmelzende Fraktion von 146° isoliert werden. Die Verbindung vom Smp. 146° ist mit dem d-Camphylcarbinolester der d-Camphancarbonsäure identisch. Die Mischschmelzpunkte liegen jeweils in der Mitte.

Folgende Körper wurden miteinander gemischt:

179,5° und 169° . . . . . Misch-Smp. 174,5°
169° und 163° . . . . . Misch-Smp. 166°
163° und 146° . . . . . Misch-Smp. 154,5°
179,5° und 146° . . . . . Misch-Smp. 163°.

Um den Hydrierungsverlauf beobachten zu können, wurden jeweils 30 g Ester mit 60 g Katalysator in verdünntem Alkohol hydriert.

Der Versuch ergab folgende Zahlen:

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	25	30	35
H_2-Verbrauch in cm^3	350	470	590	710	830	950	1050

55	75	95	115	135	175	345	525	850
1350	1630	1910	2240	2450	2840	3640	4000	4350

berechnet: 4228 cm^3

Analysen:

1. Verbindung vom Smp. 179,5°:

5,276 mg Substanz gaben 14,77 mg CO_2 und 4,62 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,35% C 9,80% H

2. Verbindung vom Smp. 169°:

3,03 mg Substanz gaben 8,46 mg CO_2 und 2,71 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,15% C 10,00% H

3. Verbindung vom Smp. 163°:

4,25 mg Substanz gaben 11,89 mg CO_2 und 3,79 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,30% C 10,00% H

4. Verbindung vom Smp. 146°:

5,321 mg Substanz gaben 14,89 mg CO_2 und 4,774 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,32% C 10,04% H

2. Hydrierung des d-Oxymethylencampheresters der l-Bornylencarbonsäure.

Diesen Ester hydrierten wir unter den genau gleichen Bedingungen wie den oben erwähnten. Statt der erwarteten 4 Isomeren konnten aber hier nur 3 isoliert werden und zwar mit den Schmelzpunkten: 173°, 163° und 141°. Die letzte Verbindung vom Smp. 141° ist mit dem d-Camphylcarbinolester der l-Camphancarbonsäure wieder identisch.

Beim Mischen der Körper miteinander beobachtete man folgende Mischschmelzpunkte:

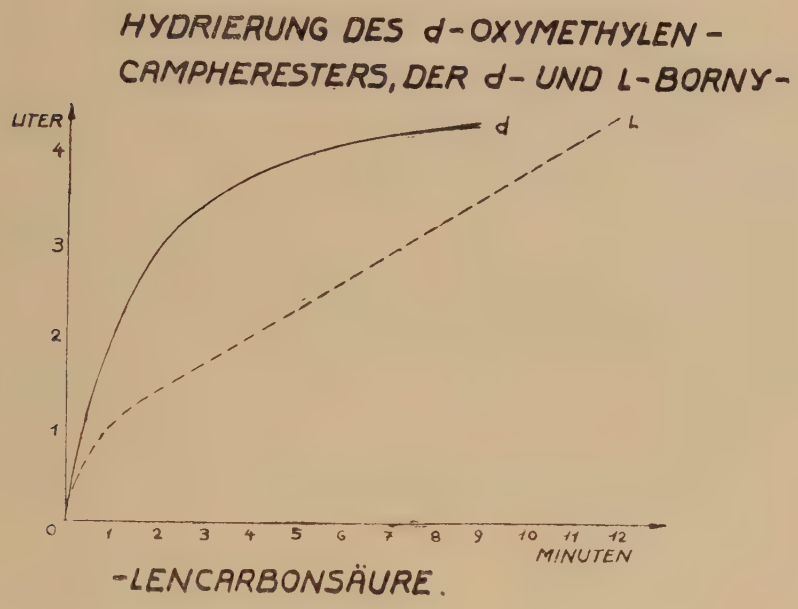
173° und 168° . . . . . Misch-Smp. 168°
163° und 141° . . . . . Misch-Smp. 152°
173° und 141° . . . . . Misch-Smp. 157°

Die folgende Tabelle zeigt wieder den Hydrierungsverlauf von 30 g Ester mit 60 g Katalysator in verdünntem Alkohol:

Zeit in Minuten:	5	10	15	35	55	75	95
H_2-Menge in cm^3:	280	375	430	510	700	770	1010
115	135	175	345	525	590	850	1190
1110	1200	1360	1870	2410	2600	3400	4430

berechnet: 4228 cm^3.

Die beiden abgebildeten Kurven geben den Hydrierungsverlauf graphisch an:



Analysen:

1. Verbindung vom Smp: 173°:

3,586 mg Substanz gaben 10,02 mg CO_2 und 3,09 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,13% C 9,64% H

2. Verbindung vom Smp. 163°:

4,25 mg Substanz gaben 11,9 mg CO_2 und 3,8 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,36% C 10,01% H

3. Verbindung vom Smp. 141°:

3,9 mg Substanz gaben 10,915 mg CO_2 und 3,385 mg H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,33% C 9,71% H.

3. Hydrierung des d-Oxymethylencampheresters der d-Camphancarbonsäure.

Unter genau den gleichen Bedingungen wie bei den Bornylencarbonsäureestern wurde auch dieser Ester mit Nickelkatalysator hydriert. Merkwürdigerweise erwies sich hier die Gegenwart des kolloiden Nickels bei der Kristallisation als nicht störend. Schon aus dem grünen Filtrat schieden sich auf tropfenweisen Zusatz von Wasser weiße Kristalle ab. Infolge des bei der Hydrierung sich neu bildenden einen asymmetrischen Kohlenstoffatomes entstanden zwei isomere Verbindungen, welche isoliert werden konnten und die Schmelzpunkte 163° und 146° zeigten. Mischschmelzpunkt beträgt 150°. Diese neuen Verbindungen sind mit den bei der Hydrierung des d-Oxymethylencampheresters der d-Bornylencarbonsäure erhaltenen identisch.

Die Zahlen in der folgenden Tabelle zeigen den Gang der Hydrierung von 5,7 g Ester mit 12 g Katalysator in verdünntem Alkohol:

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	30	50
H_2-Menge in cm^3:	120	220	300	350	380	405

berechnet: 398 cm^3

Analysen:

1. Verbindung vom Smp. 163°:

3,732 mg Substanz gaben 10,42 mg CO_2 und 3,235 mg H_2O

$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,15% C 9,70% H

2. Verbindung vom Smp. 146°:

4,358 mg Substanz gaben 12,21 mg CO_2 und 3,82 mg H_2O

$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,41% C 9,81% H

4. Hydrierung des d-Oxymethylencampheresters der l-Camphancarbonsäure.

Unter den genau gleichen, oben angegebenen Bedingungen wurde auch dieser Ester hydriert. Statt der erwarteten zwei Isomeren erhielten wir nur eine einzige Verbindung vom Smp. 141°.

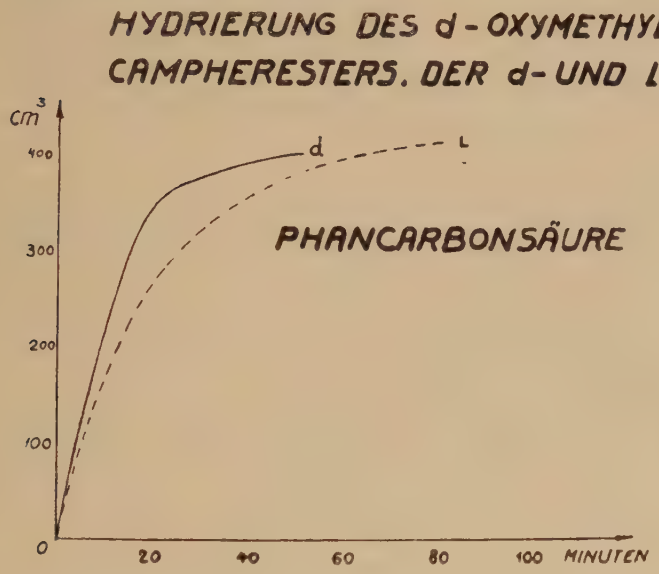
Diese ist mit dem d-Camphylcarbinolester der l-Camphancarbonsäure identisch.

Die Hydrierung von 5,7 g Ester mit 12 g Katalysator, gelöst in verdünntem Alkohol, ergab folgende Zahlen:

Zeit in Minuten:	5	10	15	20	30	50	80
H_2-Verbrauch in cm^3	105	180	235	260	330	390	415

berechnet: 398 cm^3

Aus den beiden Kurven ist der Unterschied des Hydrierungsverlaufes deutlich ersichtlich.



Verbindung vom Smp. 141°.

5,262 mg Substanz gaben 14,73 mg CO_2 und 4,707 mg H_2O

$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,35% C 10,01% H

5. Hydrierung des d-Camphylcarbinolesters der d-Bornylencarbonsäure.

Wir lösten das zu hydrierende Produkt in verdünntem Alkohol und gaben Nickelkatalysator hinzu. Im Übrigen wurde genau gleich verfahren, wie schon bei der Hydrierung des d-Oxymethylencampheresters der d-Bornylencarbonsäure angegeben wurde. Das hier wieder die Kristallisation störende,

kolloid gelöste Nickel mußte durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt werden. Die fraktionierte Kristallisation aus Äthylalkohol ergab zwei Isomere vom Schmelzpunkt 179,5° und 169°.

Die beiden hier isolierten Verbindungen erwiesen sich mit den bei der Hydrierung des d-Oxymethylencampheresters der d-Bornylencarbonsäure gefundenen als identisch und zeigten den Mischschmelzpunkt von 174,5°.

Die Zahlen über den Hydrierungsverlauf von 7,2 g Ester mit 20 g Katalysator in Alkohol sind aus der Tabelle ersichtlich:

Zeit in Minuten:	5	15	25	45	60	90
H_2-Verbrauch in cm^3:	25	75	115	310	465	550

berechnet: 502 cm^3

Analysen:

1. Verbindung vom Smp. 179,5°:

0,1927 g Substanz gaben 0,5398 g CO_2 und 0,1701 g H_2O

$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,40% C 9,88% H

2. Verbindung vom Smp. 169°:

4,25 mg Substanz gaben 11,9 mg CO_2 und 3,775 mg H_2O

$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,38% C 9,94% H

6. Hydrierung des d-Camphylcarbinolesters der l-Bornylencarbonsäure.

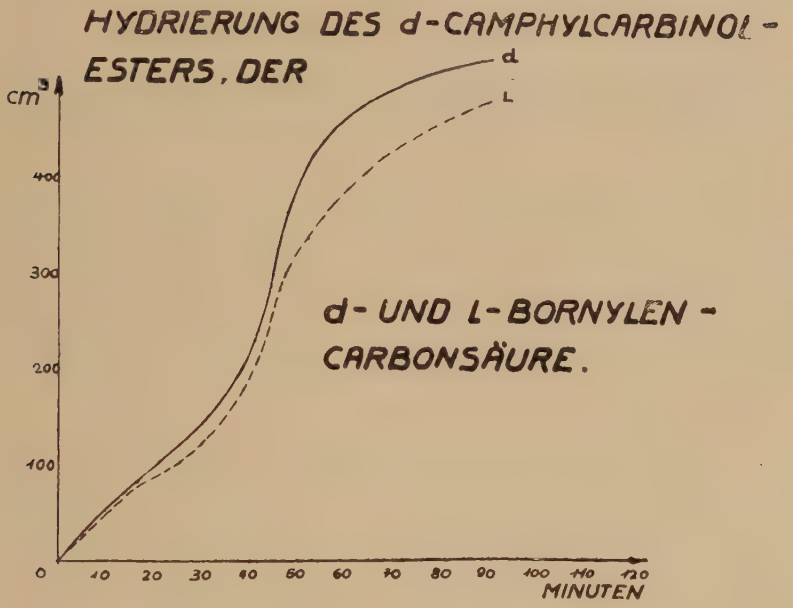
In gleicher Weise hydrierten wir auch den hier angeführten Ester. Es konnten wieder zwei Isomere vom Schmelzpunkt 173° und 163° isoliert werden. Diese Verbindungen erwiesen sich wieder als identisch mit den bei der Hydrierung des d-Oxymethylencampheresters der l-Bornylencarbonsäure erhaltenen und zeigten den Mischschmelzpunkt 168°.

Die folgenden Zahlen geben eine Übersicht über den Gang der Hydrierung von 7,2 g Ester mit 20 g Katalysator in verdünntem Alkohol:

Zeit in Minuten:	5	15	25	45	60	90	120
H_2-Aufnahme in cm^3:	20	70	100	270	390	480	565

berechnet: 502 cm^3

Die abgebildeten Kurven veranschaulichen wieder den Unterschied des Hydrierungsverlaufes:



Analysen:

1. Verbindung vom Smp. 173°:

0,2420 g Substanz gaben 0,6768 g CO_2 und 0,2137 g H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,27% C 9,88% H

2. Verbindung vom Smp. 163°:

0,1885 g Substanz gaben 0,5275 g CO_2 und 0,1681 g H_2O
$C_{22}H_{34}O_3$: ber. 76,24% C 9,90% H
gef. 76,32% C 9,98% H

Untersuchung des Camphylcarbinols.

In früheren Arbeiten ist immer darauf hingewiesen worden[1]), daß Camphylcarbinol kein einheitlicher Körper sein könne, sondern ein Gemisch von zwei Isomeren vorliegen müsse, das bei der Hydrierung des Oxymethylencamphers infolge eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatomes entstehen und deren Komponenten voneinander nicht getrennt werden können. Das veranlaßte uns, das Camphylcarbinol näher zu untersuchen.

Wir stellten zunächst nach der Vorschrift von Claisen[2]) das α- und β-Benzoat des Oxymethylencamphers dar. Das Umkristallisieren des fertigen Produktes aus Benzin mußte unterlassen werden, da Spuren des an den Kristallen haftenden Lösungsmittels den Nickelkatalysator bei der Hydrierung vergifteten und in der Folge die Wasserstoffaufnahme sofort aufhörte. Wir verwendeten daher zum Umkristallisieren Alkohol als Lösungsmittel.

Das α-Benzoat schmilzt bei 119—120°. Beim Umkristallisieren aus heißem Äthylalkohol kommt die Substanz in dünnen, sechsseitigen Täfelchen heraus. Die Polarisation in Benzol zeigt eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ von + 140,68°.[3])

Das β-Benzoat zeigt einen Schmelzpunkt von 91—92°. Beim Umkristallisieren aus Äthylalkohol erhält man weiße, monokline Kristalle. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ in Benzol beträgt + 161,89°.

Die beiden Benzoate wurden dann in einem Alkohol-Essigsäureäthylestergemisch hydriert.

Die Hydrierung des α-Benzoates verlief bei Zimmertemperatur normal und lieferte ein Produkt vom Smp. 96°, das mit

---

[1]) Rupe, Ackermann und Takagi: Helv. I, 47; Rupe und Schärer: Helv. VIII, 853.

[2]) A. 281, 374 und 377.

[3]) Bishop, Claisen und Sinclair: A. 281, 378.

dem von Ackermann[1]) dargestellten Benzoat des Camphylcarbinols identisch ist. Nach dem Verseifen dieses Benzoates zeigte das gewonnene Camphylcarbinol bei der Polarisation eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ von + 65,58°, was ebenfalls mit den Angaben von Ackermann übereinstimmt.

Das über Calciumchlorid gereinigte Camphylcarbinol hat die spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ = + 62,22°.

Die Hydrierung von 50 g des α-Oxymethylencampherbenzoates mit 60 g Katalysator ergab folgendes Bild:

Zeit in Minuten:	5	10	20	30	40	50	60
H_2-Verbrauch in cm^3:	500	870	1050	1230	1410	1540	1680

70	80	100	120	140	160	180	200	240	280
1800	1920	2160	2390	2620	2830	3040	3240	3620	4000

berechnet: 3944 cm^3

Beim β-Benzoat verlief die Hydrierung unter genau den gleichen Bedingungen etwas langsamer. Nachdem ca. vier Fünftel des berechneten Wasserstoffes aufgenommen waren, mußte man zum Schlusse noch kurze Zeit auf 40—50° erwärmen.

Nach dem Abfiltrieren des Nickelkatalysators und dem Eindampfen des grüngefärbten Filtrates im Vakuum blieb eine halbfeste Masse zurück, die mit Äther behandelt wurde. Die ätherische Lösung wurde vom ungelösten Rückstand abfiltriert und zur Entfernung des kolloid gelösten Nickels mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und mit Soda bis zur neutralen Reaktion versetzt. Das nach dem Abdampfen des Äthers auf dem Wasserbade zurückgebliebene, zum Teil noch ölige Produkt wurde in Alkohol gelöst und bis zur beginnenden Kristallisation tropfenweise mit Wasser versetzt. Das umkristallisierte Hydrierungsprodukt zeigte einen Schmelzpunkt von 86°. Die Ausbeute betrug ca. 50% der Theorie.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand erwies sich bei näherer Untersuchung als Calciumbenzoat. Ein Teil des Benzoates wurde demnach bei der Hydrierung verseift, wobei sich dann wahrscheinlich aus dem Calciumoxyd des Katalysators und der Benzoesäure Calciumbenzoat bildete. Das durch die Verseifung entstandene Camphylcarbinol blieb beim Umkristallisieren des Hydrierungsproduktes in der Mutterlauge gelöst.

[1]) Helv. I, 461.

Die Verseifung des β-Camphylcarbinolbenzoates in Äthylalkohol mit 10%iger Salzsäure lieferte ein dünnflüssiges, gelb gefärbtes Öl, das im Vakuum bei 20 mm Druck zwischen 100 und 101° überdestillierte. Die gelbe Farbe konnte selbst nach einer zweiten Destillation, die bei 11 mm Druck vorgenommen wurde, wobei das Öl einen Siedepunkt von 89—90° aufwies, nicht vollkommen entfernt werden. Die Polarisation ergab eine spezifische Drehung von + 41,58°.

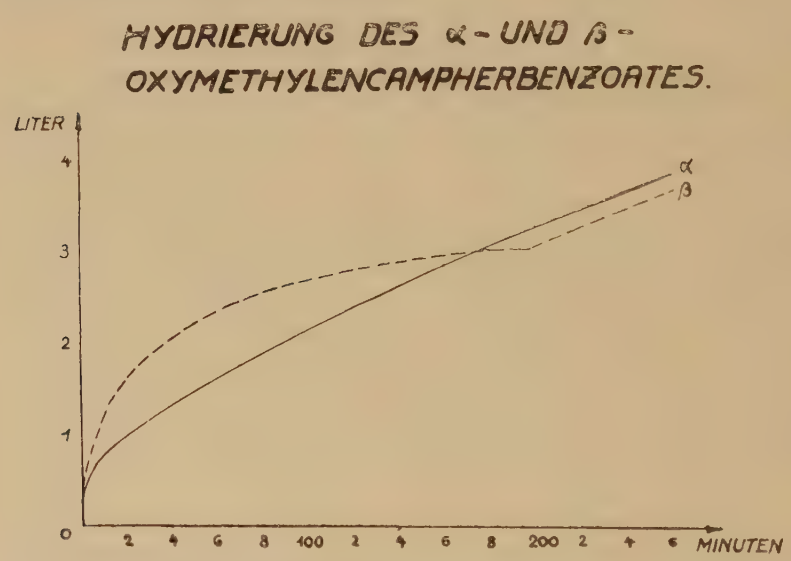
Die Hydrierung von 45 g β-Benzoat mit 50 g Katalysator zeigte folgenden Verlauf:

Zeit in Minuten:	10	40	60	70	80	90	110
H_2-Aufnahme in cm^3:	1200	1650	2300	2400	2500	2600	2700

130	150	205	260
2800	2900	3280	3690

berechnet: 3549 cm^3

Aus den nachfolgenden Kurven ist der Hydrierungsverlauf der beiden Benzoate ersichtlich:



Die hier durchgeführten Untersuchungen über das Camphylcarbinol sind noch nicht abgeschlossen und werden von Herrn H. Martin fortgesetzt. Die endgültigen Resultate werden später bekannt gegeben.

Es sei mir gestattet, Frl. Dr. M. Schärer für die liebenswürdige Mithilfe bei den optischen Messungen meinen besonderen Dank auszusprechen.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Reinigung des von der Firma Siegfried & Co. in Zofingen gelieferten Linksborneols durch Verestern mit Phtalsäureanhydrid.
2. Gewinnung des Linkscamphers durch Oxydation des Linksborneols mit salpetriger Säure.
3. Darstellung von drei Oxymethylencamphern nach Rupe, Seiberth und Kußmaul.
4. Die Ausbeuten bei der Darstellung der drei Camphancarbonsäuren nach Rupe und Brin konnten verbessert werden.
5. Darstellung der drei Borneolcarbonsäuren nach Bredt.
6. Darstellung der drei Bornylencarbonsäuren nach Rupe und Brin und Vereinfachung der Vorschrift des Verseifens des Bornylencarbonsäureanhydrides.
7. Auf eine neue Art wurden dargestellt die drei o-Camphancarbonsäuren durch Reduktion des neutralen Natriumsalzes der Bornylencarbonsäure.
8. Darstellung des Camphylcarbinols nach Rupe, Ackermann und Takagi.
9. Es wurden zum ersten Mal dargestellt und beschrieben:
   a) l-Camphancarbonsäure,
   b) l-Camphylcarbinol,
   c) die neun Ester des Oxymethylencamphers mit Bornylencarbonsäure,
   d) die neun Ester des Oxymethylencamphers mit Camphancarbonsäure,
   e) drei Ester des Camphylcarbinols mit Bornylencarbonsäure,
   f) sechs Ester des Camphylcarbinols mit Camphancarbonsäure.

10. Es wurden folgende Hydrierungen durchgeführt:
    a) Hydrierung des d-Oxymethylencampheresters der d-Bornylencarbonsäure: 4 Isomere,
    b) Hydrierung des d-Oxymethylencampheresters der l-Bornylencarbonsäure: 3 Isomere,
    c) Hydrierung des d-Oxymethylencampheresters der d-Camphancarbonsäure: 2 Isomere,
    d) Hydrierung des d-Oxymethylencampheresters der l-Camphancarbonsäure: eine einzige Verbindung,
    e) Hydrierung des d-Camphylcarbinolesters der d-Bornylencarbonsäure: 2 Isomere,
    f) Hydrierung des d-Camphylcarbinolesters der l-Bornylencarbonsäure: 2 Isomere.
11. Ferner wurde das Camphylcarbinol auf seine Einheitlichkeit hin untersucht.
12. Die neuen oder nach neuen Methoden dargestellten Körper wurden polarimetrisch genau untersucht.
13. Theoretische Verarbeitung des gefundenen Zahlenmaterials.

Curriculum vitae.

Ich, Hermann Werdenberg von Allschwil (Kt. Baselland), bin geboren am 10. Januar 1907 in Düsseldorf als erster Sohn des Chemikers Dr. phil. Heinrich Werdenberg und dessen Gattin Selina, geb. Hunziker.

Meine Eltern siedelten vier Jahre später nach Russland über, in die Gouvernementsstadt Twer an der Eisenbahnlinie Moskau—Petersburg.

Nach Vorbereitung durch Privatunterricht wurde ich im Frühjahr 1916 nach bestandener Zulassungsprüfung in die erste Klasse der Twer'schen unteren Realschule aufgenommen.

Infolge der durch die Revolution entstandenen Verhältnisse waren meine Eltern genötigt, im Oktober 1918 Russland zu verlassen und in die Schweiz zurückzukehren.

Zunächst besuchte ich in Allschwil die fünfte Klasse der Primarschule. Im Frühjahr 1919 trat ich in die erste Klasse der unteren Realschule in Basel ein, besuchte nachher die obere Realschule, wo ich im Frühjahr 1927 das Reifezeugnis erhielt. Seither widmete ich mich dem Chemie-Studium an der Universität Basel.

Ich arbeitete zuerst in der anorganischen Abteilung unter Leitung von Herrn Professor Dr. Fr. Fichter und bestand anfangs April 1930 das erste Vorexamen.

Das Sommersemester 1930 verbrachte im im Militärdienst. Im Wintersemester 1930/31 trat ich dann in die unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. Rupe stehende organische Abteilung ein. Nach bestandenem organischem Vorexamen anfangs Oktober 1931 benützte ich die folgenden vier Semester zur Ausarbeitung meiner Dissertation.

Ich möchte an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Rupe, für seine Ratschläge und seine Anleitung bestens danken; ebenso Herrn Professor Dr. Fr. Bürki für seine freundliche Mithilfe am optischen Teil der Arbeit.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Dozenten: A. L. Bernoulli, Fr. Bürki, H. Erlenmeyer, Fr. Fichter, A. Hagenbach, E. Mahler, M. Reinhard, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, G. Senn und M. Wehrli.

Allen meinen Lehrern spreche ich hiermit meinen verbindlichsten Dank aus.